JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

A. v. BAEYER, O. WALLACH, E. FISCHER,
C. GRAEBE, TH. ZINCKE UND J. THIELE.

BAND **405.**

LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG
1914.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des 405. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Hesse, O., Beitrag zur Kenntnis der Alkaloide der echten Brechwurzel 1

Mitteilung aus dem ersten chemischen Laboratorium der Universität Berlin:

Madelung, W., Über neue Indigo-Synthesen 58

Mitteilungen aus dem Laboratoire Haller, Sorbonne, Paris und dem Technisch-chemischen Institut der Königl. Techn. Hochschule Charlottenburg:

Schaarschmidt, Alfred, Über eine neue Methode zur Darstellung cyclischer Ketone I 95

Zweites Heft.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn:

Meerwein, Hans, Über den Reaktionsmechanismus der Umwandlung von Borneol in Camphen. [Dritte Mitteilung über Pinakolinumlagerungen.] 129

Mitteilungen aus der naturwissenschaftlich-mathematischen Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.:

I. Fromm, Emil, und Hermann Fluck, Jodhaltige Abkömmlinge des Cineols 175

II. Dieselben, Über das Galgantöl 181

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a. S.

v. Liebig, H. J., Überführung des Dibenzalacetons in Derivate des Diphenylcyclopentans 188

274416

Digitized by Google

Seite

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Zürich:
Werner, A., Über Metallverbindungen mit komplex gebundener Oxalsäure. [Erste Mitteilung: Über Monooxaloverbindungen.] Mitarbeiter: E. Bindschedler, E. Blatter, Ch. Sackur, H. Schwarz und H. Surber. 212

Drittes Heft.

Mitteilung aus den Instituten der Universitäten Greifswald und Marburg:
v. Auwers, K., und P. Pohl, Über die Umwandlung von Benzalcumaranonen in Flavonole 243

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig:
Scheiber, Johannes, und Paul Herold, Über die Konstitutionsbestimmung von Enolen 295

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Marburg:
I. Fries, K., A. Hasselbach und L. Schröder, Zur Kenntnis des Oxindigos 346
II. Fries, K., und E. Bartholomäus, Zur Kenntnis des 2-Thionaphthen-2-cumaronindigos 373

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

405. Band.

Beitrag zur Kenntnis der Alkaloide der echten Brechwurzel;

von *O. Hesse.*

(Eingelaufen am 24. März 1914.)

Vor zwei Dezennien unterwarfen Paul und Cownley[1]) die echte Brechwurzel, die Wurzel von Cephaelis Ipecacuanha, Richard[2]), einer neuen Untersuchung und

[1]) Pharm. Journ. and Transact. (3) 25, 111, 690 (1894/5).

[2]) Der bisher übliche Name Cephaelis Ipecacuanha für fragliche Pflanze wurde derselben von Richard gegeben und findet sich zuerst in Linnés Species Plantarum 1753. Dieser Name wurde auch in dem deutschen Arzneibuch I (1872) jedoch mit der irrtümlichen Autorenbezeichnung Willdenow aufgenommen. In diesem Arzneibuch II (1882) und III (1890) ist der Name dieser Pflanze mit Psychotria Ipecacuanha (Cephaelis Ipecacuanha) ohne jede Autorennennung angegeben. Es mag hier beigefügt werden, daß der Name Psychotria Ipecacuanha von Stockes herrührt, der ihn 1788 dieser Pflanze gab. In der vierten Ausgabe dieses Arzneibuches (1900) wird der Name dieser Pflanze zu Uragoga Ipecacuanha angegeben und in der neuesten fünften Ausgabe (1910) wird dieser Name noch durch die Autorennamen (Willdenow) Baillon ergänzt. Willdenow gab dieser Pflanze fraglichen Namen anscheinend nach Hören-Sagen und derselbe ist in Linnés Genera Plantarum vom Jahre 1737 enthalten; derselbe wurde von Baillon, wenn ich mich so ausdrücken darf, aus der botanischen Rumpelkammer hervorgeholt, ist aber nicht einwandfrei, wenigstens scheint niemand in Brasilien diese Pflanze unter den Namen Uragoga zu kennen. Fragliche Pflanze heißt dort vielmehr Poaya und die Leute, welche sich dort mit der Gewinnung der Wurzeln dieser Pflanze befassen, werden Poayeros genannt (Pharmakographia of Flückiger and Hanbury 1874 p. 332). Der Annahme, daß die in Neugranada

Digitized by Google

fanden, daß dieselbe entgegen den Angaben früherer Autoren nicht *ein* Alkaloid enthalte, sondern drei, nämlich Emetin $C_{15}H_{22}NO_2$, Cephaelin $C_{14}H_{20}NO_2$ und Psychotrin. Beide Chemiker waren der Meinung, daß das Emetin früherer Forscher ein Gemenge von ihrem Emetin und Cephaelin gewesen sei, mit Ausnahme des von Glénard[1]), da dieser Forscher das Emetin über das krystallisierte neutrale Hydrochlorid reinigte, wobei das Cephaelin entfernt wurde. Eine Bestätigung dieser Meinung glaubten Paul und Cownley in der Tatsache zu erkennen, daß sie für das Emetin fast dieselbe prozentische Zusammensetzung fanden wie Glénard. Kunz-Krause, der sich 1887 mit der Untersuchung der fraglichen Droge beschäftigt hatte[2]), hob nun[3]) Paul und Cownley gegenüber hervor, daß die obigen Formeln wegen der unpaaren Anzahl der Wasserstoff- und Stickstoffatome nicht richtig sein könnten und daß sein Emetin, für welches er die Formel $C_{30}H_{40}N_2O_5$ aufgestellt hatte, rein gewesen sei.

Diese Entgegnung bestimmte Paul und Cownley, mich mit der Nachprüfung ihrer Untersuchung des Emetins und Cephaelins zu betrauen, wozu mir dieselben das von Whiffen dargestellte Material lieferten, das von diesen Forschern als rein anerkannt war.

Das Resultat dieser Untersuchung wurde dann von Paul und Cownley auch mitgeteilt.[4]) Diese Untersuchung ergab, daß die beiden Alkaloide wesentlich weniger Wasserstoff enthalten als Paul und Cownley gefunden hatten und daß den betreffenden Formeln C_{30}

---

wachsende Pflanze wahrscheinlich verschieden sei von der in Brasilien einheimischen, treten Flückiger und Hanbury in ihrer Pharmokographia 1874 S. 335 entgegen.

[1]) Ann. chim. phys. [5] 8, 245 (1876).

[2]) Arch. d. Pharm. **225**, 461 (1887).

[3]) Arch. d. Pharm. **232**, 466 (1894). Schweiz. Wochenschr. für Pharm. **34**, 358 (1896).

[4]) Pharm. Journ. [4] 7, 98 (1898).

Digitized by Google

bzw. C_{28} zugrunde liegen würden. Paul und Cownley legten jedoch der Differenz im Wasserstoffgehalt keine Bedeutung bei und verdoppelten nur ihre früheren Formeln zu $C_{30}H_{44}N_2O_4$ und $C_{28}H_{40}N_2O_4$.

Diese Formeln wurden dann (1902) von Frerichs und de Fuentes Tapis[1]) bestätigt, welche das käufliche Emetinhydrochlorid und Cephaelinhydrochlorid analysierten. Vor etwa $2^1/_2$ Jahren hat Keller[2]) die Formel $C_{30}H_{44}N_2O_4$ für Emetin abermals bestätigt, wenn auch mit Vorbehalt, da er nur das Chlor, Brom, Jod und Platin in einigen Verbindungen dieses Alkaloids bestimmte, deren Mengen natürlich keinen Aufschluß über die Zusammensetzung des Emetins geben können. Gleichwohl sagt Keller, daß die von Paul und Cownley für das Emetin aufgestellte Formel $C_{30}H_{44}N_2O_4$ nach seinen Versuchen als richtig gelten kann. Da auch die weiteren Angaben Kellers über das Emetin sowohl, wie auch über das Cephaelin nicht mit meinen früheren Beobachtungen übereinstimmten und da ich bei dieser Vergleichung in meiner früheren Analyse des Emetins einen Irrtum auffand, indem sich der Kohlenstoffgehalt des Emetins etwas niedriger stellt (s. unten) als früher angegeben wurde, so sah ich mich dadurch veranlaßt, meine Untersuchung dieser Alkaloide wieder aufzunehmen, die ich mir nun erlaube, im folgenden mitzuteilen.

Um reines Material für meine Untersuchung zu haben, habe ich selbst diese beiden Alkaloide aus der Brechwurzel dargestellt, zugleich aber, soweit es möglich war, dieselbe auf die Alkaloide ausgedehnt, welche das Emetin und Cephaelin in fraglicher Droge begleiten. Zu dieser Darstellung dienten sämtliche Ipecacuanhasorten, die seit etwa $2^1/_2$ Jahren im Handel aufzutreiben waren, nämlich die Sorten Minas, Matto Grosso, Johore und Carthagena, die je mehrmals in dieser Zeit und von verschiedenen Drogenhandlungen bezogen wurden.

[1]) Arch. d. Pharm. **240**, 393—395 (1902).
[2]) Arch. d. Pharm. **249**, 519, 524 (1911).

Digitized by Google

Jede Probe dieser Wurzeln wurde für sich fein zerkleinert und mit so viel kalter Sodalösung (1 Tl. calcinierte Soda: 3 Tln. Wasser) vermischt, daß die Masse alsdann gut durchfeuchtet, aber nicht zusammengeballt war. Sodann wurden diese Massen mit dem etwa achtfachen Gewicht Benzol-Benzin (1:5) bei 60—70° extrahiert, die Alkaloide von letzterem in $^n/_{10}$-Schwefelsäure übergeführt und von dieser nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak an Äther. Zur vollständigen Extraktion der Wurzelmasse mit heißem Benzol-Benzin, sowie der mit Ammoniak basisch gemachten schwefelsauren Lösung mit Äther genügte in der Regel eine sechsmalige Ausschüttelung, um alles Emetin und Cephaelin zu erhalten. Die bei Anwendung von 500 g Wurzel schließlich erhaltene Gesamtätherlösung (etwa 1 Liter) wurde durch Destillation auf 300—400 ccm reduziert und sodann mit erneuten Mengen von $^n/_5$-Natronlauge geschüttelt, bis eine Probe von letzterer mit Salmiak keine Trübung mehr gab. Die alkalische Lösung wurde nach dem Zusatz eines gleichen Volumens Wasser einmal mit Äther geschüttelt und dieser der anfänglichen Ätherlösung, die das Emetin enthielt, beigefügt, andererseits die verdünnte alkalische Lösung mit Salzsäure schwach übersättigt, mit Ammoniak ausgefällt und der Niederschlag in Äther übergeführt, der nun bei seinem Verdunsten das Cephaelin in langen Nadeln abschied.

Was dann die vom Cephaelin getrennte Emetin-Ätherlösung betrifft, so wurde dieselbe mit einer ätherischen Oxalsäurelösung vermischt, solange diese noch eine weiße, meist flockige Abscheidung erzeugte. Zweckmäßig erfolgt dieser Zusatz erst nach minutenlangen Pausen, um dessen Erfolg besser verfolgen zu können. Die ganze Prozedur verteilte sich bei Anwendung von 500 g Wurzel meist auf mehrere Stunden.[1]) War die Ab-

[1]) Ist die hierzu erforderliche Menge Oxalsäure durch einen Vorversuch ermittelt, so genügt es, die Ätherlösung ohne weiteres mit einer wäßrigen Oxalsäurelösung zu schütteln, welche etwas

Digitized by Google

scheidung der Oxalate in der Hauptsache flockig, so genügte der Zusatz von wenigen Tropfen Wasser, um die Abscheidung kompakt zu machen. Fand keine Abscheidung mehr statt, so wurde dann der Äther von der Abscheidung durch Abgießen getrennt, der bei seiner Destillation einen minimalen, gelblich gefärbten Rückstand hinterließ, welcher nur Spuren von Alkaloid enthielt. Dieser Rückstand kam bei neuer Darstellung mit zur Verwendung. Andererseits wurde die Oxalatabscheidung in warmem Wasser (bei Anwendung von 500 g Wurzel 50—60 ccm) gelöst und dazu bis zur milchigen Trübung gesättigte wäßrige Bromnatriumlösung gegeben, wodurch das Emetin in Form von Hydrobromid zur Abscheidung kam, das nach 48 Stunden durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt wurde. Letztere gab dann auf Zusatz von Ammoniak einen weißen, flockigen Niederschlag, der im wesentlichen aus einem neuen Alkaloid bestand, das ich *Ipecamin* nenne.

Emetin.

Um das in obiger Weise erhaltene Hydrobromid von kleinen Mengen ihm anhaftender Alkaloide zu befreien, wurde es mehrmals aus heißem Wasser umkrystallisiert, und zwar anfangs unter Zusatz von etwas Bromnatrium. Sodann wurde das reine Hydrobromid in heißem Wasser gelöst und die erkaltete Lösung mit einem kleinen Überschuß von Ammoniak vermischt, wobei das Emetin in weißen Flocken ausfiel, die bald eine dichte Masse bildeten. Die Fällung wurde vor Licht geschützt, da andernfalls eine gelbliche oder selbst gelbe Färbung derselben stattgefunden haben würde. Der mit kaltem Wasser gut ausgewaschene Niederschlag bildete nach dem Trocknen an der Luft bei etwa 20° eine weiße, häufig etwas zusammengebackene Masse, welche sich beim Zerdrücken leicht in ein weißes Pulver verwandeln ließ.

mehr als die ermittelte Menge Oxalsäure enthält. Diese Säure kann auch durch einige andere Säuren z. B. Schwefelsäure ersetzt werden.

Digitized by Google

In solcher Form hält das Emetin gegen 1 Proz. Feuchtigkeit zurück, die es leicht im Exsiccator über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, rascher noch bei 50° über Phosphorpentoxyd verliert. Mit Ausnahme zu Analyse V wurde es vor der Analyse noch auf 90—100° erhitzt, wobei jedoch kein Gewichtsverlust stattfand. Es gaben:

I. 0,2128 g, von Whiffen, 0,5565 CO_2 und 0,155 g H_2O (Rektifikation).[1])
0,2299 g, von Whiffen, nach Zeisel 0,4099 AgJ.
II. 0,2099 g, aus Minas, 0,5485 CO_2 und 0,1515 H_2O.
0,1733 g, „ „ nach Zeisel 0,308 AgJ.
III. 0,1910 g, „ Carthagena, 0,4980 CO_2 und 0,1345 H_2O.
IV. 0,1905 g, „ „ 0,4975 CO_2 „ 0,1380 H_2O.
V. 0,1682 g, „ „ nur bei 50° über Phosphorpentoxyd getrocknet, 0,4375 CO_2 und 0,1195 H_2O.

Diese Resultate stimmen zwar meist besser zur Formel $C_{31}H_{42}N_2O_5$ als zu $C_{30}H_{40}N_2O_5$, allein die Untersuchung der unten angeführten Derivate unseres Alkaloids ergab nur zugunsten der letzteren Formel sprechende Resultate.

	Ber. für		Gef.				
	$C_{31}H_{42}N_2O_5$	$C_{30}H_{40}N_2O_5$	I	II	III	IV	V
C	71,21	70,81	71,32	71,26	71,11	71,22	70,93
H	8,09	7,93	8,11	8,07	7,88	8,10	7,95
$4OCH_3$	23,75	24,41	23,68	23,48	—	—	—

Die Formel $C_{30}H_{40}N_2O_5$ wurde für das Emetin schon von Kunz-Krause aufgestellt, welcher auch ermittelte, daß dieses Alkaloid *vier* Methoxylgruppen enthalte, welch letzteres schon früher von mir bestätigt wurde und hiermit von neuem bestätigt wird entgegen Keller, welcher in dem Emetin nur *zwei* Methoxylgruppen gefunden haben will. Das vollkommen trockne Emetin schmilzt ferner bei 74°, wie auch Kunz-Krause gefunden hat, während Paul und Cownley 68° angeben und Keller 68—70° findet. Aus allem folgt, daß Kunz-Krause

[1]) Pharm. Journ. [4] 7, 98 (1898). Von der dort angegebenen zweiten Analyse finde ich die Originalzahlen nicht mehr vor.

Digitized by Google

entgegen der Behauptung von Frerichs und de Fuentes Tapis reines Emetin vor sich hatte, wenn auch seine Angaben über die Darstellung desselben darüber Zweifel aufkommen lassen. Offenbar entfernte Kunz-Krause in verschiedenen Manipulationen die Nebenalkaloide des Emetins, ohne es zu wissen.

Wie Glénard, so reinigten auch Paul und Cownley das Emetin über das Hydrochlorid, das aber, wie Whiffen[1]) ganz richtig bemerkt, keineswegs eine Reinigung dieses Alkaloids gestattet. Dagegen läßt sich eine Reinigung des Emetins durch sein Hydrobromid leicht bewerkstelligen. Daraus erklärt sich wohl auch, daß das früher zu meinen bezüglichen Versuchen dienende, von Whiffen dargestellte und das jetzt von mir gewonnene Emetin, weil über sein Hydrobromid gereinigt, nicht den Formeln $C_{15}H_{22}NO_2$ bzw. $C_{30}H_{44}N_2O_4$ entspricht, die ihm von Glénard, sowie von Paul und Cownley beigelegt wurden.

Das Emetin wird aus seinen Auflösungen in verdünnten Säuren durch Ammoniak, Kali- oder Natronlauge in weißen Flocken niedergeschlagen; es bildet lufttrocken dann entweder ein weißes Pulver oder weiße, leicht zu Pulver zerdrückbare Massen[2]), löst sich leicht in Äther, Alkohol, Aceton und Chloroform, sowie in heißem Benzol, weniger in heißem Benzin, kaum in kaltem Benzin oder Petroläther. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, löst sich mäßig in ammoniakalischem Wasser, kaum in verdünnter Kali- oder Natronlauge und läßt sich diesen Lösungen durch Äther oder Chloroform leicht entziehen.

---

[1]) D. R.-P. 99090. Zentralbl. 1898 II, 1190.

[2]) Es zeigt keinerlei Krystallform. Landerer [Repert. f. Pharm. 52, 211 (1835)] will das Emetin beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in vollkommen weißen kubischen Krystallen erhalten haben. Wahrscheinlich waren diese Krystalle, deren alkoholische Lösung die Farbe des roten Lackmuspapiers kaum änderte, nichts anderes als Chlornatrium, dem etwas Emetin anhaftete.

Digitized by Google

Am Sonnenlicht färben sich aber diese Lösungen rasch gelb, weniger im zerstreuten Lichte. Auch seine Auflösungen in verdünnten Säuren färben sich allmählich am Licht.

Es löst sich farblos in konz. Schwefelsäure, wird molybdänsäurehaltige Schwefelsäure hinzugebracht, so färbt sich diese Lösung binnen weniger Minuten intensiv smaragdgrün und diese Färbung bleibt tagelang bestehen, wenn die Lösung vor feuchter Luft geschützt wird. Seine alkoholische Lösung, welche rotes Lackmuspapier bläut, schlägt zunächst, wenn mit Eisenchlorid vermischt, Eisenoxydhydrat nieder, und nun gibt das sich hierbei bildende Emetinhydrochlorid mit dem noch unzersetzten Eisenchlorid keine Färbung. Dementsprechend gibt auch direkt das Emetinhydrochlorid mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung keine Färbung. Seine alkoholische Lösung zeigt Linkspolarisation und zwar beträgt bei c = 2, in 99prozentigem Alkohol, l = 220, t = 15°, $\alpha_D = -0{,}97°$, daher $[\alpha]_D^{15} = -22{,}1°$.

Salze des Emetins. Mit den Säuren bildet das Emetin zum Teil gut krystallisierende Salze, die neutral sind und auf 1 Mol. Alkaloid 2 Mol. einbasischer oder 1 Mol. zweibasischer Säure enthalten. Saure Salze scheint das Emetin nicht bilden zu können, wenigstens läßt Salzsäure neutrales Hydrochlorid aus seiner wäßrigen Lösung auskrystallisieren. Diese Salze schmecken unangenehm süßlich bitter, nicht kratzend oder scharf.

Das *bromwasserstoffsaure Emetin*, nach obigem Verfahren erhalten, krystallisiert in weißen Nädelchen, welche sich bei 21° in 49 Tln. Wasser, sehr leicht in heißem Wasser lösen, wenig in kaltem Alkohol. Es enthält 4 Mol. Krystallwasser, verliert dieses Wasser sehr leicht im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur, nimmt aber dann, feuchter Luft ausgesetzt, fast ebensoviel Wasser wieder auf als es verloren hatte. Es dreht in *wäßriger*, Lösung die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts, und zwar gaben c = 1,6 unverwittertes Salz, bei l = 220

Digitized by Google

$t = 21^0$, $\alpha_D = +0{,}33^0$, daher $[\alpha]_D^{21} = +9{,}3^0$. Der Versuch, diese Ablenkung auch für die Lösung in 99 prozentigem Alkohol zu bestimmen, mußte wegen der geringen Löslichkeit dieses Salzes in solchem Alkohol aufgegeben werden.

Das zu meinen folgenden Bestimmungen dienende Salz stammte je von verschiedener Darstellung. Für das bei 100° getrocknete wasserfreie Salz wurden gefunden:

0,1832 g gaben 0,3600 CO_2 und 0,1098 H_2O.
0,1667 g „ 0,3327 CO_2 (die Wasserstoffbestimmung verloren).

	Ber. für $C_{30}H_{40}N_2O_5$, 2HBr	Gef.	
C	53,79	53,59	53,46
H	6,31	6,70	—

Das lufttrockne Salz gab:

I. 0,1318 g bei 100° 0,0113 H_2O.
II. 0,2115 g im Exsiccator 0,0215 H_2O, bei 100° nichts mehr.
III. 0,1650 g „ „ 0,0162 H_2O, desgleichen.
IV. 0,1867 g „ „ 0,0170 H_2O, „
V. 0,1755 g „ „ 0,0175 H_2O, sodann 0,089 AgBr.

	Ber. für $C_{30}H_{40}N_2O_5$, 2HBr + 4H_2O	Gef. I	II	III	IV	V
$4H_2O$	9,71	10,09	10,16	9,82	9,64	9,97
2Br	21,80	—	—	—	—	21,86

Wird das entwässerte Salz in heißem 99 prozentigen Alkohol gelöst, so krystallisiert beim Erkalten das wasserfreie Salz in kleinen, weißen Nadeln, welche aber an der Luft rasch 9—10 Proz. Wasser, also 4 Mol. H_2O aufnehmen. Wird andererseits die gesättigte wäßrige Lösung des Salzes mit konz. Bromwasserstoffsäure vermischt, so entsteht eine dichte Fällung, die, auf Tonplatten ausgebreitet, der Formel $C_{30}H_{40}N_2O_5$, 2HBr + $8H_2O$ entspricht. Beide Verbindungen (mit $4H_2O$ und $8H_2O$) sind schon von Paul und Cownley erhalten worden. Keller fand in dem Hydrobromid nur 5,99 Proz. Wasser und läßt das Salz mit 2 Mol. H_2O krystallisiert sein, was nach dem Verhalten dieser Verbindung ausgeschlossen ist.

Digitized by Google

Salzsaures Emetin. Dasselbe krystallisiert aus Wasser oder verdünntem Alkohol ebenfalls mit Krystallwasser, und zwar fand Keller für das selbst dargestellte $3H_2O$, für das von Merck bezogene nahezu $4H_2O$, während Frerichs und de Fuentes Tapis für letzteres $4H_2O$ und für das selbst dargestellte $8H_2O$ ermittelten.

Zu seiner Darstellung wurde das reine Emetin in wenig Alkohol gelöst und diese Lösung mit Salzsäure schwach übersättigt. Beim Verdunsten dieser Lösung krystallisierte das Salz in kleinen weißen Nadeln. Es löst sich sehr leicht in kaltem, besonders aber in heißem Wasser und krystallisiert aus der konzentrierten heißen Lösung in weißen konzentrisch gruppierten Nadeln, die, wenn von der Mutterlauge abgesaugt, an der Luft allmählich durchscheinende Brocken bilden. Aus seiner wäßrigen Lösung wird es sowohl durch Chlornatrium, wie durch konzentrierte Salzsäure abgeschieden. Seine wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus neutral; bei dem Verdunsten derselben bei mäßiger Wärme hinterbleibt ein undurchsichtiger, beim Erkalten erstarrender Firnis, der durch Zusatz von ein paar Tropfen Wasser krystallinisch wird.

0,4335 g, lufttrocken, gaben im Exsiccator und schließlich bei 100° zusammen 0,0863 H_2O.

0,2858 g, lufttr., gaben ebenso 0,0569 H_2O, ferner 0,1141 AgCl.

Ber. für $C_{30}H_{40}N_2O_6$, $2HCl + 8H_2O$		Gef.	
$8H_2O$	19,86	19,96	19,87
2 Cl	9,77	—	9,87

Das Salz verliert an der Luft sehr rasch einen Teil seines Krystallwassers, nimmt aber andererseits, wenn entwässert, an der Luft rasch Wasser auf. So betrug z. B. der Rest des Wassers des an der Luft längere Zeit getrockneten Salzes nur noch 12,73 Proz., dagegen die Aufnahme von Wasser bei dem bei 100° getrockneten Salze 12,54 Proz. In beiden Fällen ist der Wassergehalt zwischen 4 und 5 Mol. H_2O. Wahrscheinlich existiert neben dem Salz mit $8H_2O$ noch ein stabiles mit $4H_2O$.

Digitized by Google

Beim Vermischen der schwach erwärmten wäßrigen Lösung des Hydrochlorids mit Platinchlorid wird das *Chloroplatinat* als blaßgelber, deutlich krystallinischer Niederschlag erhalten, der in kaltem Wasser fast unlöslich ist.

0,2963 g, lufttrocken, verloren bei 100° 0,0168 H_2O und gaben 0,0591 Pt.

Ber. für $C_{30}H_{40}N_2O_5$, $PtCl_6H_2 + 3H_2O$		Gef.
Pt	20,15	20,01
$3H_2O$	5,55	5,67

Wird die Fällung in der Kälte vorgenommen oder wird die Auflösung der Base in verdünntem Alkohol mit Platinchlorid vermischt, so entsteht ein blaßgelber, durchaus amorpher Niederschlag des Chloroplatinats, das meist 4 Mol. H_2O enthält.

0,319 g, lufttrocken, verloren erst bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator, dann bei 100° getrocknet zusammen 0,0235 H_2O, und gaben 0,0635 Pt.

0,497 g, lufttrocken, gaben bei 100° 0,044 g H_2O, und beim Verbrennen 0,1000 Pt.

Ber. für $C_{30}H_{40}N_2O_5$, $PtCl_6H_2 + 4H_2O$		Gef.	
Pt	19,70	19,91	20,12
$4H_2O$	7,27	7,36	8,05

Nicht selten wird unter den letzteren Verhältnissen ein Niederschlag erhalten, dessen Wassergehalt sich dem für 3 Mol. H_2O berechneten Wert nähert.

Das *Hydrojodid* wurde nach Kellers Angaben durch Fällen der wäßrigen Lösung des Hydrochlorids mit Jodkaliumlösung und Krystallisation der Abscheidung aus 50prozentigem Alkohol erhalten. Es scheidet sich so in weißen, aus Nädelchen bestehenden kugligen Aggregaten ab, löst sich ziemlich schwer in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser. Jodkalium scheidet dieses Salz aus seiner wäßrigen Lösung fast vollständig ab.

0,1394 g, lufttrocken, gaben erst im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 100° getrocknet 0,0093 H_2O, sodann 0,0806 AgJ.

Digitized by Google

Ber. für $C_{30}H_{40}N_2O_5$, $2HJ + 3H_2O$		Hesse	Gef. Keller		
2 J	31,02	31,25	31,70	31,47	31,31
$3H_2O$	6,60	6,67	5,86	6,70	6,97

Die Angabe Kellers, dieses Salz enthalte nur 2 Mol. H_2O, ist irrtümlich.

Oxalsaures Emetin wird durch Vermischen der ätherischen Lösung des Emetins mit ätherischer Oxalsäurelösung erhalten, wobei erstere im Überschuß gehalten wird. Dieses Salz resultiert so als ein weißes, stark hygroskopisches Pulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beim Verdunsten dieser Lösungen hinterbleibt das Oxalat als ein glänzender, durchscheinender Firnis.

0,262 g bei 100° getrocknet gaben 0,0618 g SO_4Ca.

Ber. für $C_{30}H_{40}N_2O_5$, $C_2O_4H_2$		Gef.
$C_2O_4H_2$	15,19	15,55

Salpetersaures Emetin wurde sowohl durch Sättigen der alkoholischen Emetinlösung mit Salpetersäure erhalten, als auch durch Wechselzersetzung des Hydrobromids mit der äquivalenten Menge Silbernitrat. Beim langsamen Verdunsten der wäßrigen Lösung scheidet sich das Salz in weißen Polstern ab, welche aus zarten konzentrisch gruppierten Nädelchen bestehen. Es löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser, weniger in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Die kalte wäßrige Lösung des Salzes gibt auf Zusatz von mäßig verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure weiße Fällungen, die sich auf Zusatz von Wasser wieder lösen.

0,598 g, lufttrocken, gaben erst im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 100° getrocknet 0,0576 H_2O, ferner 0,4265 Emetin.

Ber. für $C_{30}H_{40}N_2O_5$, $2NO_3H + 4H_2O$		Gef.
Emetin	71,95	71,32
$4H_2O$	10,21	9,63

Verhalten des Emetins zu Jodwasserstoffsäure. Wird das Emetin mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gew. nach Zeisel erhitzt, so werden aus demselben 4 Mol. CH_3

Digitized by Google

eliminiert, und aus der roten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten eine rötliche flockige Masse von jodwasserstoffsaurem *Noremetin* ab, das wahrscheinlich nach $C_{26}H_{32}N_2O_5$, 2HJ zusammengesetzt ist. Dieses Jodid löst sich in heißem Wasser und es erzeugen Ammoniak sowohl wie Sodalösung darin einen braunen, amorphen, flockigen Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak ziemlich gut löst. Äther löst weder diesen Niederschlag, noch nimmt er aus der ammoniakalischen Lösung desselben etwas auf. Natronlauge fällt ebenfalls die Lösung des Jodids, jedoch löst sich der Niederschlag sogleich im Überschuß des Fällungsmittels. Der Niederschlag verändert sich rasch an der Luft und löst sich, frisch gefällt, leicht in verdünnter Salzsäure.

Verhalten des Emetins zu Jodmethyl.

Kunz-Krause beobachtete, daß sich beim Vermischen des Alkaloids mit Jodmethyl sofort die Reaktion zwischen beiden durch die Erwärmung der Mischung bemerklich macht und so ein gelbliches Additionsprodukt entsteht, welches entjodet mit Platinchlorid einen Niederschlag gibt, der bei 100° nach $C_{30}H_{40}N_2O_5.CH_3.PtCl_6H$ zusammengesetzt sein soll, während das betreffende Hydroxyd $C_{30}H_{40}N_2O_5.CH_3.OH$ wäre. Keller versuchte dann, durch Vermischen von Emetinhydrochlorid mit Jodmethyl eine Verbindung zu erhalten, die aber, wie zu erwarten, ausblieb. Dagegen gelang es Keller, durch 15stündiges Kochen von 1 g Emetinhydrochlorid, 2 g Soda, 1 g Jodmethyl und 25 g Wasser tatsächlich eine Verbindung zu erhalten, die angeblich nach $C_{30}H_{43}(CH_3)N_2O_4.2CH_3J$ zusammengesetzt sei. Unlängst wollte Keller[1]) durch Vermischen von 1 g Emetin mit 10 g Jodmethyl noch die Verbindung $C_{30}H_{43}(CH_3)N_2O_4$, HJ erhalten haben.

Wird fein verteiltes Emetin (1 Tl.) mit Jodmethyl (2 Tle.) befeuchtet, so tritt sofort die Reaktion zwischen

[1]) Arch. d. Pharm. 251, 701 (1913).

Digitized by Google

beiden ein, welche nach kurzer Zeit beendet ist. Wird mit Benzol erwärmt und dann erkalten gelassen, so wird als Abscheidung das fragliche Additionsprodukt erhalten, welches, aus wenig Aceton oder Alkohol umgelöst, eine undeutlich krystallisierte gelbliche Masse darstellt, die bei 100° getrocknet 29,9 Proz. Jod enthält (für $C_{30}H_{40}N_2O_5$, $2CH_3J$ 32,04 Proz. Jod ber.). Diese Masse stellt gleichwohl die Verbindung $C_{30}H_{40}N_2O_5, 2CH_3J$ dar, wenn auch nicht ganz rein. Die gleiche Verbindung wird nach meinen Versuchen bei Anwendung von 1 g Emetin und 10 g Jodmethyl erhalten.

Wird ferner Emetinhydrobromid (1 Tl.) mit entwässerter Soda (1 Tl.) und Jodmethyl (2 Tle.) vermischt, dazu Wasser (25 Tle.) gebracht und 15 Stunden lang am Rückfluß gekocht, so treten die von Keller beobachteten Erscheinungen ein. Indes vollzieht sich fragliche Reaktion schon binnen 15 Minuten und man erhält, wenn nach 15 Minuten das Erhitzen eingestellt wird, aus der erkaltenden Lösung prächtige Krystalle (I) des Additionsproduktes, die sich auf wenig gefärbten Krystallaggregaten (II) abschieden. Beiderlei Krystalle enthalten Krystallwasser, das sie unter Einbuße ihres Glanzes rasch im Exsiccator verlieren. Die wasserfreie Verbindung wird sofort erhalten, und zwar als weißes Krystallmehl, beim Vermischen von gleichen Teilen Emetin und Jodmethyl in erwärmtem Benzol gelöst. Indes nimmt dieses Produkt an der Luft rasch gegen 7 Proz. Wasser auf.

Das wasserhaltige Jodid krystallisiert aus verdünntem Alkohol in glasglänzenden Prismen, die bei 100° rasch wasserfrei werden und dann bei 222—225° schmelzen; die Schmelze wird aber bei langsam gesteigerter Temperatur wieder fest und schmilzt bei 245° abermals, jedoch nun unter Zersetzung. Das Jodid löst sich leicht in heißem Alkohol oder Holzgeist, nicht in Benzol, dagegen ziemlich leicht in heißem Wasser, wenig in kaltem Wasser. Beim Erkalten der heißen wäßrigen Lösung scheidet sich die Verbindung ölig ab und krystallisiert dann oft erst

Digitized by Google

nach längerer Zeit. Die wäßrige Lösung des Jodids gibt mit Ammoniak keine Fällung, dagegen erzeugen darin Kali- oder Natronlauge einen weißen flockigen Niederschlag des unveränderten Jodids, das sich auch nicht verändert, wenn es mit Alkalilösung gekocht wird. Natriumcarbonat ist beim Kochen ebenfalls ohne Einwirkung auf das Jodid. Wird seine Auflösung in Methylalkohol (1 Vol.) in Äther (15 Vol.) eingetragen, so scheidet sich ein weißes Pulver ab, welches eine *lose* Verbindung des Jodids mit Methylalkohol ist. Letzterer entwickelt sich zum Teil schon beim Abpressen der Masse und macht, daß dieselbe zusammenbackt oder selbst verschmiert. Von dem lufttrocknen Jodid gaben

I. 0,2425 g bei 100° 0,0195 g H_2O.
II. 0,2460 g „ 100° 0,0195 g H_2O.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{30}H_{40}N_2O_5$, $2CH_3J + 4H_2O$	I	II
$4H_2O$	8,34	8,04	7,92

Von der bei 100° getrockneten Verbindung gaben

0,2265 g 0,134 AgJ.
0,2528 g 0,1495 AgJ.

	Ber. für	Gef. von		
	$C_{30}H_{40}N_2O_5$, $2CH_3J$	Hesse		Keller
J	32,03	31,97	32,04	32,03

Chloroplatinat. Das Jodid wurde durch AgCl in das Chlorid übergeführt, dessen wäßrige Lösung mit Platinchlorid einen blaßgelben, flockigen Niederschlag gab, der sich kaum in kaltem Wasser löst.

0,3492 g, lufttrocken, gaben im Exsiccator 0,020 H_2O ab, bei 100° noch 0,0005 H_2O, zusammen 0,0205, und beim Verbrennen 0,0687 Pt.

	Ber. für	Gef.
	$C_{30}H_{40}N_2O_5$, $2CH_3$, $PtCl_6 + 3H_2O$	
Pt	19,51	19,67
$3H_2O$	5,40	5,87

Keller fand für das über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Chloroplatinat 20,58 Proz. Pt, während sich für $C_{30}H_{40}N_2O_5$, $2CH_3$, $PtCl_6$ 20,62 Proz.

Digitized by Google

Pt berechnen. Keller hatte nicht, wie er behauptet, ein methyliertes Emetindimethyljodid bzw. das betreffende Chloroplatinat vor sich, sondern einfach Emetindimethyljodid und das entsprechende Chloroplatinat; es erledigen sich damit die von Keller aufgestellten bezüglichen Hypothesen. Ebenso verhält es sich mit der von Keller[1]) auf sein Monomethylemetin gegründeten Hypothese.

Emetindimethyliumhydroxyd. Durch Behandlung des Jodids mit Silberoxyd und Alkohol in mäßiger Wärme wird das betreffende Hydroxyd oder Emetindimethyliumhydroxyd gewonnen, nur muß die Lösung vor Kohlensäure (der Luft) geschützt und rasch bei niederer Temperatur im Exsiccator, besser noch im Vakuum verdunstet werden. Es hinterbleibt so das Ammoniumhydroxyd als schwach bräunlicher glänzender Rückstand, der beim Zerreiben ein fast weißes Pulver gibt.

0,1792 g, erst über Phosphorpentoxyd bei 50°, dann bei 100° getrocknet, gaben 0,4385 CO_2 und 0,131 H_2O.

Ber. für $C_{30}H_{40}N_2O_5, 2(CH_3.OH)$		Gef.
C	67,08	66,74
H	8,45	8,18

Das Emetindimethyliumhydroxyd löst sich leicht in kaltem Wasser und Alkohol und diese Lösungen reagieren stark basisch. Die wäßrige Lösung schlägt aus Kupfervitriollösung Kupferoxydhydrat nieder, ohne es wieder zu lösen. Konz. Schwefelsäure löst es mit grünlicher Farbe; wird dazu molybdänsäurehaltige Schwefelsäure gebracht, so schlägt diese Farbe fast sofort in eine dunkelgrüne um, die 24 Stunden und länger unverändert bleibt. Die vor Luft geschützte wäßrige Lösung gibt mit Salzsäure übersättigt kaum die Entwicklung von Gasbläschen (CO_2); an der Luft nimmt sie rasch Kohlensäure auf und es entsteht das Carbonat dieser Base. Wird die Base sowohl wie deren Carbonat in wäßriger oder alkoholischer Lösung mit Kaliumhydroxyd (2,4 Molgew. auf

[1]) Arch. d. Pharm. **251**, 702, 705 (1913).

Digitized by Google

1 Molgew. Ammoniumbase) erhitzt, so tritt keine Veränderung der Ammoniumbase oder deren Carbonat ein, ebensowenig wenn die Lösung des Carbonats für sich abgedampft wird. Dagegen erträgt die wäßrige oder alkoholische Lösung der Base, namentlich wenn bei der Darstellung derselben ein erheblicher Überschuß von Silberoxyd genommen wurde, um die letzten Reste von Jod sicher abzuscheiden, kein längeres Erhitzen und geht dabei in *Dimethylemetin* über, das zur Abscheidung kommt, wenn der Rückstand, der beim Verdunsten dieser Lösungen hinterbleibt, mit wenig kaltem Wasser behandelt wird. Ungelöst bleibt hierbei das *Dimethylemetin*, das abfiltriert und zweckmäßig in verdünnter Essig- oder Salzsäure gelöst wird. Werden diese Lösungen mit wenig Tierkohle behandelt und dann mit einem kleinen Überschuß von Ammoniak versetzt, so resultiert ein blendend weißer, flockiger Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser die vollkommen reine Base darstellt. Diese Base hält 1—2 Proz. hygroskopisches Wasser zurück, das sie leicht über Phosphorpentoxyd verliert.

0,1225 g gaben 0,3211 CO_2 und 0,0902 H_2O.

	Ber. für $C_{30}H_{38}(CH_3)_2N_2O_5$	Gef.
C	71,64	71,48
H	8,26	8,24

Diese Substanz würde somit eine Anhydrobase sein und entstanden nach:

$$C_{30}H_{40}N_2O_6,\ 2(CH_3.OH) = C_{30}H_{38}(CH_3)_2N_2O_5 + 2H_2O.$$

Das *Dimethylemetin* bildet ein weißes, anscheinend krystallinisches Pulver, das bei 52° schmilzt und sich in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol leicht löst, kaum in Wasser. In konz. Schwefelsäure löst es sich farblos; wird molybdänsäurehaltige Schwefelsäure hinzugebracht, so färbt sich die Lösung fast sofort dunkelgrün, dann blaugrün und diese Färbung bleibt 24 Stunden lang und länger bestehen. Die ätherische Lösung der Base gibt mit ätherischer Oxalsäurelösung eine weiße flockige

Digitized by Google

Fällung: wird letztere in Wasser gelöst und dazu Bromnatriumlösung gebracht, so erfolgt nicht die Krystallisation des Hydrobromids, sondern dieses Salz scheidet sich, wenn mit dem Zusatz von Bromnatriumlösung fortgefahren wird, schließlich als ölige Masse aus.

Wird die alkoholische Lösung der Base mit Salzsäure neutralisiert, dann Wasser hinzugegeben und schließlich Platinchlorid, so entsteht durch letzteres das betreffende *Chloroplatinat* als gelber flockiger Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser.

0,1607 g, luftrocken, gaben erst im Exsiccator und dann bei 100° getrocknet 0,0088 H_2O ab, und beim Verbrennen 0,0321 Pt.

	Ber. für $C_{30}H_{38}(CH_3)_2N_2O_5$, $PtCl_6H_2 + 3H_2O$	Gef.
Pt	19,55	19,97
$3H_2O$	5,48	5,40

Acetylemetin.

Emetin (1 Tl.) wurde mit Essigsäureanhydrid (3 Tln.) eine Stunde lang bei 50° stehen gelassen, dann eine Stunde lang auf 90—100° erhitzt und hierauf die Lösung in einem flachen Gefäß bei 50° verdunstet. Der hierbei bleibende Rückstand wurde unter Zusatz von wenig Essigsäure in Wasser gelöst und daraus die Base mit Ammoniak gefällt. Der so erhaltene Niederschlag war gelb gefärbt; er wurde in verdünnter Essigsäure gelöst, diese Lösung mit Tierkohle behandelt und mit Ammoniak ausgefällt, wobei nun ein weißer flockiger Niederschlag erhalten wurde (I). Das gleiche Derivat wird erhalten, wenn Emetinhydrobromid (1 Tl.) mit frischgeschmolzenem Natriumacetat (2 Tle.) und Essigsäureanhydrid (4 Tle.) eine Stunde lang auf 90—100° erhitzt wird. Die mit Wasser erhaltene Lösung wurde mit Ammoniak ausgefällt und der Niederschlag, wie oben angegeben, weiter behandelt (II).

I. 0,167 g, bei 90° getr., gaben 0,4213 CO_2 und 0,1151 H_2O.
II. 0,1642 g, im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, gaben 0,419 CO_2 und 0,1168 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{30}H_{39}(C_2H_3O)N_2O_5$	Gef. I	Gef. II
C	69,75	69,91	69,59
H	7,68	7,71	7,95

Das Acetylemetin bildet lufttrocken weiße Brocken, die sich leicht zu Pulver zerdrücken lassen, sintert gegen 90° und schmilzt bei 99—100°. Es löst sich leicht in Alkohol und wird in dieser Lösung durch Kaliumhydroxyd (4 Mol. KOH auf 1 Mol. Acetylemetin) bei $^1/_4$ stündigem Kochen nicht verändert. Es löst sich auch leicht in verdünnten Säuren, gibt aber mit Bromwasserstoff kein krystallisierbares Salz. Seine Auflösung in verdünnter Salzsäure gibt mit Platinchlorid einen blaßgelben, flockigen Niederschlag des *Chloroplatinats*, das unlöslich in kaltem Wasser ist.

0,214 g, lufttrocken, gaben bei 100° 0,0155 H_2O und beim Verbrennen 0,0265 Pt.

	Ber. für $(C_{30}H_{39}(C_2H_3O)N_2O_5)_2, PtCl_6H_2 + 6H_2O$	Gef.
Pt	12,06	12,38
$6H_2O$	6,73	7,54

Die Acetylgruppe steht in diesem Derivat an dem einen Stickstoffatom, dessen basische Eigenschaften dadurch aufgehoben werden.

Benzoylemetin.

Keller behandelte Emetin mit Benzoesäureanhydrid nach dem Verfahren von Baumann-Schotten und will dabei eine Verbindung des Emetins erhalten haben, die zwei Methoxyl- und zwei Benzoylgruppen enthält. Wäre diese Behauptung zutreffend, so müßten, da das Emetin vier Methoxylgruppen enthält, zwei Benzoyle für zwei Methyl eingetreten sein.

Ich habe 1. das Emetin nach dem Verfahren von Baumann-Schotten benzoyliert, 2. das Emetin mit Benzoesäureanhydrid eine Stunde lang auf 100° erhitzt und endlich 3. das Emetin in benzolischer Lösung mit Benzoylchlorid erwärmt, wobei in allen

Digitized by Google

Fällen ein und dasselbe Derivat erhalten wurde, das nicht *zwei* Benzoylgruppen enthält, wie Keller an seinem Präparat gefunden haben will, sondern nur *eine*. Dieses Derivat löst sich sehr schwer in Essigsäure, aus welcher es durch Ammoniak in weißen amorphen Flocken gefällt wird. Die im Exsiccator getrocknete Base sintert gegen 100°, schmilzt aber erst bei 118°; sie löst sich leicht in Äther, Alkohol oder Aceton, schwer in verdünnter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure. Wasser zu letzteren Lösungen gebracht, schlägt einen Teil der Base nieder.

I. 0,1312 g, bei 100° getr., gaben 0,3485 CO_2 u. 0,0835 H_2O.
0,201 g, „ 100° „ „ nach Zeisel 0,3035 AgJ.
II. 0,1887 g, „ 100° „ „ 0,5005 CO_2 u. 0,1225 H_2O.
III. 0,1248 g, „ 100° „ „ 0,332 CO_2 u. 0,0845 H_2O.

	Ber. für $C_{30}H_{39}(C_7H_5O)N_2O_5$	Gef. I	II	III
C	72,52	72,44	72,34	72,55
H	7,24	7,12	7,26	7,57
$4OCH_3$	20,25	19,95	—	—

Das Benzoylemetin enthält also noch sämtliche 4 Methoxyle des Emetins. Wird es in Alkohol gelöst und mit 4 Molgew. KOH eine Stunde lang einer Temperatur von etwa 50° ausgesetzt, dann noch die Lösung 15 Minuten lang am Rückflußkühler gekocht, so erleidet es dabei keinerlei Veränderung; es findet somit keine Spaltung in Benzoesäure und Emetin statt und es kann daher die Benzoylgruppe nur an dem einen Stickstoffatom angelagert sein, wie sich auch aus der Analyse des *Chloroplatinats* ergibt. Dasselbe wird erhalten, wenn die Auflösung der Base in verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid vermischt wird, und fällt als blaßgelber, flockiger Niederschlag aus. Diese Verbindung ist in kaltem Wasser unlöslich und enthält Wasser, das zum Teil bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure entweicht, während der Rest desselben erst bei 120° weggeht.

I. 0,2263 g, lufttrocken, erst im Exsiccator, dann bei 120° getrocknet, gaben 0,0137 H_2O, und beim Verbrennen 0,0263 Pt.

II. 0,2542 g, lufttrocken, gaben 0,015 H_2O und 0,0292 Pt.

Digitized by Google

	Ber. für	Gef.	
$(C_{30}H_{39}[C_7H_5O]N_2O_5)_2, PtCl_6H_2 + 6H_2O$		I	II
Pt	11,21	11,62	11,48
$6H_2O$	6,20	6,04	5,90

Für das wasserfreie Salz berechnen sich 11,94 Proz. Pt. Keller fand für das über Schwefelsäure getrocknete Salz (das also noch etwas Wasser enthält) 11,38 Proz. Pt.

Cephaelin.

Das Cephaelin wurde, wie oben angegeben, durch Krystallisation erhalten. Bei dem langsamen Verdunsten der ätherischen Mutterlauge krystallisierte noch etwas Cephaelin nach, das mit der vorbezeichneten Krystallisation vereinigt wurde. Die Gesamtmenge des Cephaelins wurde nun in verdünnter Essigsäure gelöst, diese Lösung nach der Behandlung mit Tierkohle mit größeren Mengen Äther durchschüttelt, gleichzeitig mit überschüssigem Ammoniak vermischt und dann kurze Zeit der Ruhe überlassen. Die alsbald von der Unterlauge getrennte Ätherlösung schied, falls sie die genügende Konzentration hatte, sofort das Cephaelin in zarten, weißen Nadeln ab, oder, wenn diese Konzentration nicht vorhanden war, erst beim Verdunsten der Lösung. Aus der hiervon getrennten Mutterlauge wurde bei der weiteren Verdunstung derselben noch eine kleine Menge Cephaelin gewonnen, die aber zwecks der Reinigung für eine weitere Darstellung von Cephaelin zurückgestellt wurde.

Das so in erster Krystallisation erhaltene Cephaelin ist völlig rein. Es enthält Krystallwasser, welches es im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur bis auf einen sehr kleinen Teil verliert, vollständig aber bei 50° über Phosphorpentoxyd oder bei 80°. Das entwässerte Alkaloid verträgt eine Temperatur von 100°, ohne sich zu verändern oder zu zersetzen. Es gaben:

I. 0,173 g im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur 0,005 g und bei 80° 0,0015 g, zusammen 0,0065 H_2O.
II. 0,180 g desgleichen 0,0065 H_2O.
III. 0,1985 g „ 0,0071 H_2O.

Digitized by Google

IV. 0,1532 g desgleichen 0,0065 H_2O.
V. 0,1769 g über Phosphorpentoxyd bei 50° 0,0072 H_2O.
VI. 0,210 g desgleichen 0,0082 H_2O.

Von der entwässerten Substanz gaben:

VII. 0,1912 g 0,504 CO_2 und 0,138 H_2O.
0,163 g nach dem Verfahren von Zeisel 0,2315 AgJ.
VIII. 0,1707 g 0,4495 CO_2 und 0,119 H_2O.
0,1709 g nach Zeisels Verfahren 0,2325 AgJ.
IX. 0,1697 g 0,448 CO_2 und 0,122 H_2O.
0,177 g nach Zeisels Verfahren 0,235 AgJ.
X. 0,1807 g, über Phosphorpentoxyd bei 50° getrocknet, 0,4755 CO_2 und 0,1345 H_2O.
XI. 0,1925 g desgleichen 0,5075 CO_2 und 0,1405 H_2O.
0,211 g „ nach Zeisels Verfahren 0,278 AgJ.

Paul und Cownley hatten für das wasserfreie Cephaelin die Formel $C_{14}H_{20}NO_2$ bzw. $C_{28}H_{40}N_2O_4$ aufgestellt, während ich damals $C_{28}H_{38}N_2O_4$ fand. Letztere Formel findet durch meine jetzigen Versuche ihre volle Bestätigung.

	Ber. für		Gef.					
	$C_{28}H_{40}N_2O_4$	$C_{28}H_{38}N_2O_4$	VII	VIII	IX	X	XI	XII
C	71,75	72,04	71,88	71,81	71,99	71,77	71,90	71,84
H	8,60	8,21	8,07	8,02	8,09	8,32	8,16	8,17

Das Cephaelin enthält $3OCH_3$: $C_{25}H_{29}(OCH_3)_3N_2O_4$,

$3OCH_3$	19,94	18,76	17,97	17,56	—	17,41	17,14

und krystallisiert aus Äther mit 1 Mol. H_2O:

	$C_{28}H_{38}N_2O_4 + H_2O$	I	II	III	IV	V	VI
H_2O	3,72	3,75	3,61	3,57	4,24	4,07	3,90

Die Analyse XII bezieht sich auf das von Whiffen dargestellte Cephaelin und wurde 1898[1]) schon mitgeteilt. Damals vermutete ich, daß diese Substanz wegen des Methoxylgehaltes, der gegen die Berechnung zu gering gefunden wurde, ein Gemisch von zwei Basen sein möchte, von denen die eine $2OCH_3$, die andere $3OCH_3$ enthalte, allein die jetzige Untersuchung des Cephaelins, das aus sämtlichen Handelssorten der Brechwurzel dargestellt worden war, ergab auch nicht die geringste Bestätigung

[1]) Pharm. Journ. [4] 7, 98 (1898).

Digitized by Google

dieser Vermutung, wenngleich auch der Methoxylgehalt etwas zu niedrig gefunden wurde.

Die Formel $C_{28}H_{38}N_2O_4$ für das Cephaelin findet ihre Bestätigung in der Siedepunktserhöhung der Chloroform- und Benzollösung desselben, welche im Mittel M = 461 ergab (ber. 466,32).

Das Cephaelin bildet, aus Äther krystallisiert, lange, zarte, weiße Nadeln, löst sich frisch gefällt leicht in Äther, schwieriger dagegen in demselben, wenn krystallisiert. Es löst sich auch leicht in Chloroform, Aceton, Alkohol, Holzgeist und heißem Benzol und krystallisiert aus letzterem beim Verdunsten der Lösung. Gut löst es sich auch in heißem Ligroin und Benzin, aus welchem es sich beim Erkalten in weißen Körnchen abscheidet, die sich unter dem Mikroskop als sphärische Gebilde darstellen und lufttrocken ein weißes Pulver bilden. In verdünnter Kali- oder Natronlauge löst es sich beim Erwärmen leicht auf; diese Lösung wird aber durch Zusatz von konz. Alkalilösung erst milchig getrübt und schließlich scheidet sich eine weiße, flockige Masse, eventuell ein bräunliches Öl ab, eine Verbindung von Cephaelin mit Alkali. Dieser Verbindung wird durch Äther kein Cephaelin entzogen. Wird Cephaelin mit $^n/_2$-Kalilauge zu gleichen Molekulargewichten vermischt, so löst sich bei gewöhnlicher Temperatur nur ein Teil, indem sich unter teilweisem Aufquellen der Krystalle die Kaliumverbindung bildet; wird aber schwach erwärmt, so erfolgt rasche Lösung, aus welcher sich durch Äther ebenfalls kein Cephaelin entziehen läßt. Auf Zusatz der äquivalenten Menge Salmiak läßt sich aber sofort der Lösung die ganze Menge Cephaelin durch Äther entziehen. In Ammoniak löst es sich spärlich, sehr schwer in Wasser. Essigsäure, verdünnte Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure lösen es leicht und es wird daraus durch Ammoniak in weißen, bald krystallinisch werdenden Flocken gefällt, die sich im Überschuß von Ammoniak nicht wesentlich lösen. Bleibt aber diese Fällung mit der Mutterlauge

Digitized by Google

längere Zeit stehen, so geht die Base mehr und mehr wieder in Lösung. Kali- und Natronlauge erzeugen in den Lösungen der Base in genannten Säuren weiße flockige Niederschläge, die sich auf weiteren Zusatz von Alkali wieder lösen. Salmiak, sowie die zur Neutralisation des Alkalis erforderlichen Mengen Säure erzeugen in solchen Lösungen die Fällung von Cephaelin.

Das Cephaelin schmeckt schwach bitter, reagiert in alkoholischer Lösung gegen Lackmuspapier stark basisch und gibt in dieser Lösung mit wenig Eisenchlorid rotbraune Färbung, die, indem sich Cephaelinhydrochlorid bildet, blaugrün wird. Das Cephaelin ist somit eine Phenolbase; es enthält, wie unten gezeigt wird, *ein* Phenolhydroxyl.

In alkoholischer Lösung dreht es die Ebene des polarisierten Lichtes nach links, und zwar beträgt bei $c = 2$, $l = 200$, $t = 15^0$, in 99 prozentigem Alkohol bei Natriumlicht $\alpha = -0{,}85^0$, daher $[\alpha]_D^{15} = -21{,}2^0$.

Der Schmelzpunkt des aus Äther krystallisierten, bei 80° getrockneten oder bei 50° über Phosphorpentoxyd entwässerten Alkaloids liegt bei 107—108°, der der durch Ammoniak gefällten Base oder des aus heißem Ligroin abgeschiedenen Alkaloids, vollkommen entwässert, bei 99—102°. Paul und Cownley geben den Schmelzpunkt der krystallisierten Base zu 96—98°, den der gefällten Base zu 102° an. E. Merck[1]), welcher die Angaben von Paul und Cownley bestätigt, gibt (offenbar durch Verdruck von 102°) 120° an. Frerichs und de Fuentes Tapis[2]) finden den Schmelzpunkt des lufttrocknen, aus heißem Ligroin erhaltenen Cephaelins bei 88°, nach dem Trocknen bei 80—90° aber bei 119°. Keller[3]) fand den Schmelzpunkt des Cephaelins weder vor noch nach dem Trocknen (bei 60°) ganz scharf; bei 93° wurde es weich, um bei 104—105° zu zerfließen.

[1]) E. Mercks Bericht über das Jahr 1894, S. 49.
[2]) Arch. d. Pharm. **240**, 395 (1902).
[3]) Arch. d. Pharm. **249**, 517 (1911).

Digitized by Google

Das Cephaelin neutralisiert die Säuren vollständig, so zwar, daß auf 1 Molgew. Alkaloid 2 Molgew. einer einbasischen oder 1 Molgew. einer zweibasischen Säure kommen. Aus der Lösung seiner Salze in kaltem Wasser wird das Alkaloid in Verbindung mit Säure durch mäßig starke Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder Salpetersäure niedergeschlagen, ebenso durch konz. wäßrige Lösungen von Kochsalz, Bromnatrium, Rhodankalium, Jodkalium oder Kaliumnitrat.

Das *Hydrochlorid*, durch Sättigen der alkoholischen Lösung des Cephaelins mit Salzsäure erhalten, scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung zunächst als durchscheinender Firnis ab, der sich auf Zusatz von kaltem Wasser in mikroskopisch kleine Krystalle umsetzt und an der Luft getrocknet ein fast weißes Pulver bildet. Das Salz löst sich leicht in Wasser und Chloroform-Alkohol, schwerer in Alkohol, Aceton oder Chloroform, nicht in Benzol oder Ligroin.

0,4137 g, lufttrocken, gaben bei 100° 0,056 H_2O, ferner 0,1841 AgCl.

0,0688 g, nochmals aus Wasser umkrystallisiert, lufttrocken, gaben bei 100° 0,0098 H_2O.

	Ber. für $C_{28}H_{36}N_2O_4, 2HCl + 5H_2O$	Gef.	
Cl	11,27	11,01	—
H_2O	14,31	13,53	14,23

Das *Chloroplatinat*, durch Fällen der wäßrigen Lösung des Hydrochlorids mit Platinchlorid erhalten, ist ein blaßgelber, flockiger Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser.

0,4015 g, lufttrocken, gaben bei 110° 0,0235 H_2O, und beim Verbrennen 0,0825 Pt.

0,3242 g, lufttrocken, anderer Darstellung gaben bei 110° 0,0195 H_2O, und beim Verbrennen 0,0681 Pt.

	Ber. für $C_{28}H_{38}N_2O_4, PtCl_6H_2 + 3H_2O$	Gef.	
Pt	21,02	20,54	21,00
H_2O	5,82	5,85	5,92

Digitized by Google

Das *Cephaelinhydrobromid* wurde in analoger Art wie das Hydrochlorid gewonnen. Bei dem Verdunsten der alkoholischen Lösung hinterbleibt zunächst eine hyaline Masse, welche auf Zusatz von kaltem Wasser allmählich krystallinisch wird. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol oder Aceton, nicht in Benzol.

0.3295 g, lufttrocken, gaben über Phosphorpentoxyd bei 50° und noch bei 100° getrocknet 0,0359 H_2O ab, ferner 0,1735 AgBr.

	Ber. für $C_{28}H_{38}N_2O_4, 2HBr + 4H_2O$	Gef.
Br	22,82	22,34
H_2O	10,29	10,61

Das *Cephaelinhydrojodid* wird durch Vermischen der wäßrigen Lösung des Cephaelinhydrochlorids mit Jodkaliumlösung als weißer, flockiger Niederschlag erhalten, welcher sich in reinem Wasser gut löst und daraus durch Jodkaliumlösung zum Teil wieder gefällt wird. In Alkohol löst es sich leicht.

Das *Cephaelinhydrorhodanid*, in analoger Weise durch Rhodankalium erhalten, ist ein weißer, flockiger Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in solchem, das Rhodankalium enthielt. Alkohol löst es leicht; beim Verdunsten dieser Lösung hinterbleibt eine hyaline Masse, welche auf Zusatz von kaltem Wasser allmählich krystallisiert.

0,292 g, lufttrocken, gaben bei 100° 0,0163 H_2O.

	Ber. für $C_{28}H_{38}N_2O_4, 2CNSH + 2H_2O$	Gef.
H_2O	5,80	5,58

Salpetersaures Cephaelin, durch Sättigen der alkoholischen Lösung von Cephaelin mit Salpetersäure erhalten, hinterbleibt beim Verdunsten dieser Lösung als eine hyaline Masse, welche, feuchter Luft ausgesetzt, allmählich krystallisiert und dann konzentrisch gruppierte zarte Nadeln bildet. Wasser zu der noch hyalinen Masse gebracht, scheidet das Salz in weißen Flocken ab, Alkohol löst es leicht.

Digitized by Google

Essigsaures Cephaelin wird nur als durchscheinender Firnis erhalten, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Verhalten des Cephaelins gegen Jodwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gew. Beim Erhitzen des Cephaelins mit fraglicher Säure werden $3CH_3$ aus demselben abgeschieden und durch 3At. H ersetzt, wobei *Norcephaelin* entsteht, das sich beim Erkalten in Verbindung mit Jodwasserstoffsäure in gelblichweißen, undeutlich krystallinischen Massen zum Teil abscheidet. Es gelang mir indes nicht, die Base daraus völlig unverändert abzuscheiden, jedoch soviel an derselben zu ermitteln, daß sie nicht identisch ist mit der, welche unter den gleichen Verhältnissen aus Emetin entsteht. Meine frühere Annahme, daß bei fraglicher Reaktion aus dem Cephaelin Noremetin entstehe, ziehe ich hiermit zurück.

Verhalten von Cephaelin zu Jodmethyl.

Zur Auflösung von Cephaelin in warmem Benzol wird in kleinem Überschuß Jodmethyl, in Benzol gelöst, gebracht. Fast sofort trübt sich die Lösung und scheidet *Cephaelindijodidmethylat* als weißes Pulver ab, das in feuchter Luft Wasser aufnimmt und dabei krystallinisch wird. Dasselbe verliert sein Krystallwasser bis auf einen kleinen Rest bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator; der Rest entweicht erst gegen 120°. Es schmilzt erstmals bei 225—228°, wird dann fest und schmilzt zum zweiten Male gegen 250°, wobei schwaches Schäumen stattfindet. In Alkohol löst es sich ziemlich leicht.

0,1923 g, lufttrocken, gaben bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator 0,0115, dann noch bei 120° 0,0052, zusammen 0,0167 H_2O ab.

0,2088 g, lufttrocken, gaben 0,126 AgJ.

	Ber. für $C_{28}H_{32}N_2O_4, 2CH_3J + 4H_2O$	Gef.
J	30,87	30,97
H_2O	8,76	8,99

Das *Chloroplatinat* wurde erhalten, indem die alkoholische Lösung des Jodids mit Chlorsilber behandelt, dann

Digitized by Google

verdunstet, der Rückstand unter Zusatz von wenig Alkohol in Wasser aufgenommen und mit Platinchlorid vermischt wurde, wobei das Chloroplatinat als blaßgelber, flockiger Niederschlag ausfiel, unlöslich in kaltem Wasser.

0,211 g, lufttrocken, gaben bei 100° 0,0167 H_2O ab und beim Verbrennen 0,0437 Pt.

	Ber. für	Gef.
$C_{28}H_{38}N_2O_4 . 2CH_3Cl, PtCl_4 + 4H_2O$		
Pt	19,99	20,71
$4H_2O$	7,38	7,91

Durch Behandlung des in verdünntem Alkohol gelösten Jodids mit frisch gefälltem Silberoxyd bei Luftabschluß wurde das *Cephaelindimethyliumhydroxyd* erhalten, welches beim Verdunsten der Lösung im Exsiccator bräunliche Blättchen bildete, die sich von den Wandungen des betreffenden Gefäßes leicht loslösten. Dasselbe löst sich sehr leicht in Wasser, reagiert stark basisch und scheidet aus Kupfervitriol Kupferoxydhydrat ab, ohne es zu lösen. Beim schwachen Erwärmen färbt sich diese Ammoniumbase stark dunkel und zersetzt sich, ohne ihre Leichtlöslichkeit in Wasser einzubüßen. Falls sich bei dieser Zersetzung Dimethylcephaelin gebildet haben sollte, so würde dasselbe, im Gegensatz zu dem Dimethylemetin, in Wasser leicht löslich sein.

Diacetylcephaelin.

Entwässertes Cephaelin (1 Tl.) wurde mit Essigsäureanhydrid (4 Tle.) 2 Stunden lang auf 90—100° erhitzt und die Lösung sodann auf einem Uhrglase nach Zusatz von etwas Wasser bei 50° verdunstet, wobei ein glasiger Rückstand hinterblieb, der an den Rändern bald krystallisierte. Diese Masse wurde nun in Wasser gelöst, Ammoniak in kleinem Überschuß hinzugebracht und die flockige Fällung in Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wurde zunächst mit sehr verdünnter Natronlauge geschüttelt, welche nur Spuren von Alkaloid aufnahm, dann mit verdünnter Schwefelsäure. Die schwefelsaure Lösung wurde

Digitized by Google

sogleich mit Ammoniak ausgefällt und der weiße flockige Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen.

0,154 g, lufttrocken, über Phosphorpentoxyd bei 50° getrocknet, gaben 0,395 g CO_2 und 0,1068 g H_2O.

Ber. für $C_{28}H_{36}(C_2H_3O)_2N_2O_4$		Gef.
C	69,77	69,95
H	7,69	7,76

Das Diacetylcephaelin bildet weiße Brocken, welche sich leicht zu Pulver zerdrücken lassen, beginnt gegen 108° zu sintern und schmilzt bei 116°, löst sich leicht in Äther, Alkohol oder Chloroform und gibt in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid keine Färbung. Aus keiner dieser Lösungen konnte die Base krystallisiert erhalten werden. Das Diacetylcephaelin löst sich leicht in verdünnter Essigsäure, Salzsäure oder Schwefelsäure und diese Lösungen geben mit Ammoniak weiße, flockige Niederschläge, die unlöslich in überschüssigem Ammoniak sind. Auch mit Kali- oder Natronlauge entstehen darin weiße, flockige Niederschläge, die zunächst unlöslich im Fällungsmittel sind, bald sich aber darin unter Abspaltung von Essigsäure lösen.

Werden die Auflösungen der Base in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure mit mäßig konzentrierter Salz- oder Schwefelsäure vermischt, so entstehen darin weiße Fällungen.

Aus der Auflösung der Base in verdünnter Schwefelsäure scheiden sich auf Zusatz von etwas stärkerer Schwefelsäure bei niederer Temperatur farblose, glasglänzende Nadeln von *Sulfat* ab. Diese Nadeln lösen sich mit saurer Reaktion in Wasser und sind nach

$$5\,C_{28}H_{36}(C_2H_3O)_2N_2O_4,\ 4\,SO_4H_2 + 30\,H_2O$$

zusammengesetzt.

0,457 g, lufttrocken, gaben bei 100° 0,068 g H_2O, ferner 0,117 SO_4Ba.

	Ber.	Gef.
SO_3	8,69	8,78
H_2O	14,67	14,88

Digitized by Google

Das *Chloroplatinat*, durch Auflösen der Base in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Platinchlorid erhalten, bildet einen blaßgelben, flockigen, in kaltem Wasser unlöslichen Niederschlag.

0,2643 g, lufttrocken, gaben erst im Exsiccator, dann bei 110° getrocknet 0,022 g H_2O ab, und beim Verbrennen 0,0328 Pt.

	Ber. für	Gef.
$(C_{28}H_{36}(C_2H_3O)_2N_2O_4)_2$, $PtCl_6H_2 + 7H_2O$		
Pt	11,92	12,41
H_2O	7,70	8,32

Monoacetylcephaelin.

Diese Base entsteht, wenn die Auflösung des Diacetylcephaelins (1 Molgew.) in Alkohol mit Kaliumhydroxyd (4 Molgew.) erwärmt wird, bis eine Probe der Lösung mit Wasser keine Trübung mehr gibt, was nach etwa 5 Minuten der Fall ist. Die mit Wasser verdünnte Lösung wird mit Salzsäure schwach übersättigt und nach weiterer Verdünnung mit Wasser durch Ammoniak ausgefällt.

0,1827 g, über Phosphorpentoxyd bei 50° getrocknet, gaben 0,4735 g CO_2 und 0,1305 H_2O.

Ber. für $C_{28}H_{37}(C_2H_3O)N_2O_4$		Gef.
C	70,52	70,68
H	7,93	7,99

Das im Exsiccator getrocknete Monoacetylcephaelin bildet Brocken oder zerrieben ein weißes Pulver, das bei 125° schmilzt; es löst sich kaum in Wasser, leicht dagegen in Äther, Aceton, Chloroform oder Alkohol, aus welchen es sich bei deren Verdunsten als farbloser Firnis abscheidet. Seine Auflösung in Alkohol gibt mit wenig Eisenchlorid rotbraune Färbung, die später bläulichgrün wird. Es löst sich nicht in Ammoniak, leicht aber in Kali- oder Natronlauge, aus welchen Lösungen es durch überschüssigen Salmiak gefällt wird.

Das *Chloroplatinat*, durch Fällung der Auflösung der Base in verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid erhalten, ist ein blaßgelber, flockiger Niederschlag, der unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol ist.

Digitized by Google

0,2522 g, lufttrocken, gaben anfänglich im Exsiccator, dann bei 110° getrocknet, 0,0155 H_2O und beim Verbrennen 0,0342 Pt.

	Ber. für	Gef.
$(C_{28}H_{37}(C_2H_3O)N_2O_4)_2$, $PtCl_6H_2 + 6H_2O$		
Pt	12,87	13,56
H_2O	5,93	6,14

Das Monoacetylcephaelin spaltet bei der Behandlung mit alkoholischem Kaliumhydroxyd in der Wärme kein Acetyl ab, es enthält dasselbe für Wasserstoff an Stickstoff angelagert.

Dibenzoylcephaelin.

Dieses Derivat des Cephaelins entsteht beim Erhitzen der wasserfreien Base (Tl.) mit Benzoesäureanhydrid (4 Tle.) auf 90—100° oder wenn das Cephaelin in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid oder Benzoesäureanhydrid, beide je in Äther gelöst, geschüttelt wird. In beiden letzteren Fällen geht das entstandene Dibenzoylcephaelin in Äther über. Im ersteren Falle wird die Masse mit Wasser erhitzt, um das überschüssige Benzoesäureanhydrid zu zersetzen und die dabei sich bildende Benzoesäure möglichst zu entfernen, dann die rückständige Masse in wenig Alkohol gelöst, mit Ammoniak versetzt und die so basisch gemachte Lösung in kaltes Wasser eingetragen, wobei sich das Dibenzoylcephaelin als ein flockiger Niederschlag abscheidet, der noch feucht in Äther aufgenommen wird. Die ätherische Lösung wird zunächst mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, um einen etwaigen Gehalt an Monobenzoylcephaelin oder einen Rückstand von unverändertem Cephaelin zu beseitigen, dann mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, wobei sich sofort das Dibenzoylcephaelin in Verbindung mit Schwefelsäure abscheidet.

Diese Verbindung wird, nachdem sie lufttrocken geworden ist, in wenig Alkohol gelöst, mit Ammoniak vermischt, das sich dabei abscheidende Ammonsulfat abfiltriert und die nunmehrige alkoholische Lösung in kaltes Wasser eingetragen, wobei sich das Dibenzoylcephaelin

Digitized by Google

in weißen amorphen Flocken abscheidet, die nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser analysenrein sind.

0,147 g, lufttrocken, bei 90° getrocknet, gaben 0,4008 CO_2 und 0,0872 H_2O.

0,187 g desgleichen, über Phosphorpentoxyd bei 50° getrocknet, gaben 0,510 CO_2 und 0,1155 H_2O.

0,2215 g, desgleichen, gaben nach Zeisel 0,216 AgJ.

Ber. für $C_{28}H_{36}(C_7H_5O)_2N_2O_4$		Gef.	
C	74,73	74,35	74,37
H	6,87	6,63	6,91
$3OCH_3$	13,80	—	12,88

Das Dibenzoylcephaelin bildet, zerrieben, ein weißes Pulver, das bei 128° schmilzt, sich leicht in Äther, Alkohol, Aceton oder Chloroform löst und in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid keine Färbung gibt. Aus seinen Lösungen wird es beim Verdunsten derselben nur amorph, als Firnis erhalten.

Das *Sulfat*, wie oben angegeben erhalten, ist anfänglich amorph, wird aber bald krystallinisch und bildet dann ein weißes Pulver, das sich sehr wenig in Wasser, leicht dagegen in Alkohol löst.

0,200 g, lufttrocken, gaben bei 100° 0,0205 H_2O, sowie ferner 0,0442 SO_4Ba.

	Ber. für	Gef.
$5C_{28}H_{36}(C_7H_5O)_2N_2O_4, 4SO_4H_2 + 25H_2O$		
SO_3	7,59	7,57
H_2O	10,68	10,25

Das Sulfat entspricht bezüglich der Zusammensetzung (wasserfrei) der des Diacetylcephaelinsulfats. Das *Hydrochlorid*, in ähnlicher Art wie das Sulfat erhalten, bildet ein weißes Pulver, das sich kaum in kaltem Wasser, leicht in Alkohol löst. Frisch gefällt löst es sich auch leicht in Eisessig und wird daraus wieder durch Wasser abgeschieden.

0,0742 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,0153 AgCl.

Ber. für $C_{28}H_{36}(C_7H_5O)_2N_2O_4, HCl$	Gef.
Cl 5,10	5,24

Digitized by Google

Chloroplatinat. Wird die alkoholische Lösung des Hydrochlorids mit Platinchlorid vermischt, so entsteht ein blaßgelber flockiger Niederschlag des Chloroplatinats, das fast unlöslich in kaltem Wasser ist.

0,2468 g, lufttrocken, gaben bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator 0,008 g, bei 100° noch 0,0036 H_2O, zusammen 0,0116 H_2O ab, und beim Verbrennen 0,0267 Pt.

	Ber. für $(C_{28}H_{36}(C_7H_5O)_2N_2O_4)_2, PtCl_6H_2 + 5H_2O$	Gef.
Pt	10,56	10,81
H_2H	4,87	4,70

Monobenzoylcephaelin.

Dasselbe wird in analoger Art wie das Monoacetylcephaelin aus Dibenzoylcephaelin erhalten.

0,1218 g, bei 80° getrocknet, gaben 0,3285 CO_2 und 0,0825 H_2O.

	Ber. für $C_{28}H_{37}(C_7H_5O)N_2O_4$	Gef.
C	73,62	73,54
H	7,41	7,51

Das Monobenzoylcephaelin bildet ein lockeres weißes Pulver, das nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 135° schmilzt, sich leicht in Äther und Alkohol löst und in letzterer Lösung mit wenig Eisenchlorid braunrote Färbung gibt, die bald blaugrün wird. Es löst sich kaum in kaltem Wasser, in Ammoniak- oder Sodalösung, leicht aber in verdünnter Kali- oder Natronlauge, aus welchen Lösungen die Base durch Salmiak wieder ausgefällt wird.

Das *Chloroplatinat* dieses Cephaelinderivates entsteht beim Vermischen der alkoholischen Lösung desselben mit Platinchlorid und wird durch Wasser in blaßgelben amorphen Flocken ausgefällt. Es löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol.

0,3935 g, lufttrocken, gaben bei 120° 0,0265 H_2O und beim Verbrennen 0,0485 Pt.

0,1658 g, von einer anderen Darstellung, gaben im Exsiccator 0,0065 g und bei 110° noch 0,002 g, zusammen 0,0085 H_2O ab, und beim Verbrennen 0,0204 Pt.

Digitized by Google

	Ber. für	Gef.	
$(C_{19}H_{37}(C_7H_5O)N_2O_4)_2$, $PtCl_6H_2 + 5H_2O$			
Pt	11,97	12,32	12,35
H_2O	5,52	6,73	5,14

Das Monobenzoylcephaelin enthält die Acylgruppe für Wasserstoff am Stickstoff angelagert und diese wird auch nicht beim Kochen der Substanz mit alkoholischem Kaliumhydroxyd davon losgelöst, während letzteres die Acylgruppe, welche in dem Dibenzoylcephaelin den Wasserstoff des Phenolhydroxyls substituiert, alsbald abscheidet.

Psychotrin.

Wie Paul und Cownley angaben, befindet sich das Psychotrin, wenn der Brechwurzel die Alkaloide durch Amylalkohol und diese demselben durch verdünnte Schwefelsäure entzogen wurden, in der mit Ammoniak übersättigten schwefelsauren Lösung noch gelöst, aus welcher durch Äther die darin löslichen Alkaloide weggenommen wurden. Dasselbe ist der Fall, wenn wie oben angegeben Benzol-Benzin anstatt Amylalkohol zur Anwendung kommt, nur gehen bei der Ausschüttelung mit Äther Spuren von Psychotrin mit in den Äther über, die aber demselben bei der Behandlung mit Alkalilauge entzogen werden. Letztere minimale Menge Psychotrin befindet sich dann in der ammoniakalischen Lösung, aus welcher das Cephaelin mit Äther extrahiert wurde; seine Gegenwart gibt sich durch die blaue Fluorescenz kund, welche diese Lösung zeigt.

Beide Lösungen werden miteinander vereinigt und mit kleinen Mengen Chloroform so lange ausgeschüttelt, bis die Ammoniaklösung kleine blaue Fluorescenz mehr zeigt, dann das Chloroform mit wenig verdünnter Schwefelsäure geschüttelt und letztere Lösung, nachdem sie von dem Chloroform vollständig getrennt ist, mit wenig Ammoniak übersättigt. Es entsteht dabei eine gelbliche amorphe Fällung, welche sich aber bald

Digitized by Google

in kleine Krystalle umsetzt. Nach 24 Stunden wird diese Abscheidung gesammelt, mit wenig Wasser nachgewaschen und nach dem Trocknen mit wenig Benzin ausgekocht, wodurch kleine Mengen gefärbter Substanz weggenommen werden. Das Ungelöste wird sodann in verdünnter Essigsäure gelöst, die noch ziemlich dunkelgefärbte Lösung mit Tierkohle behandelt und hiernach nach vorherigem schwachen Erwärmen mit einem kleinen Überschuß von Ammoniak versetzt. War die Lösung sehr konzentriert, so erfolgt sofort krystallinische Abscheidung von Psychotrin, war sie weniger konzentriert, so erfolgt die Abscheidung erst nach kurzer Zeit. Auch kann die Menge des überschüssig zugesetzten Ammoniaks die Abscheidung des Psychotrins verzögern. Nach 24 Stunden wird die Krystallisation gesammelt, lufttrocken in wenig heißem Alkohol oder Aceton gelöst und diese Lösung mit dem vierfachen Volumen Wasser vermischt, aus welcher sich das Psychotrin nun in hübschen Krystallen abscheidet. Letztere Prozedur ist ein- oder zweimal zu wiederholen.

Das Psychotrin wird so in prächtigen Krystallen mit fast diamantnem Glanz erhalten, verliert aber diesen Glanz unter Verwitterung, die schon bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator stattfindet. Bei 50° über Phosphorpentoxyd wird es vollkommen wasserfrei.

Die in letzter Art getrocknete Substanz wurde analysiert.

0,1649 g gaben 0,4345 CO_2 und 0,1175 H_2O.
0,294 g „ mit Natronkalk verbrannt 0,020916 NH_3.
0,194 g „ nach Zeisel 0,2825 AgJ.
0,1662 g „ 0,4385 CO_2 und 0,1155 H_2O.
0,1628 g „ 0,4315 CO_2 „ 0,1155 H_2O.

	Ber. für $C_{28}H_{36}N_2O_4$	Gef.		
C	72,36	71,86	71,95	72,22
H	7,81	7,97	7,77	7,92
N	6,03	5,85	—	—
$3OCH_3$	20,45	19,24	—	—

Digitized by Google

Von lufttrockner Substanz gaben:

0,1915 g bei 50° über Phosphorpentoxyd 0,0263 H_2O.
0,189 g „ 50° „ „ 0,0262 H_2O.
0,569 g „ 50° „ „ 0,075 H_2O.

Ber. für $C_{28}H_{36}N_2O_4 + 4H_2O$		Gef.	
$4H_2O$	13,43	13,66	13,86 13,19

Das Psychotrin bildet fast farblose Prismen und Doppelpyramiden, welche in einer Richtung gelblich oder farblos, in anderen Richtungen rot oder stahlblau erscheinen. Dieses lebhafte Farbenspiel wird namentlich dann beobachtet, wenn sich die Krystalle noch in der wäßrigen Mutterlauge befinden. An der Luft verlieren die Krystalle schon bei mäßiger Wärme unter Verwitterung ihren Glanz und werden gelb. Das wasserfreie Psychotrin schmilzt bei 122°. Paul und Cownley gaben den Schmelzpunkt des Psychotrins zu 138° an.

In Äther ist das krystallisierte Psychotrin so gut wie unlöslich, das Alkaloid löst sich aber frisch gefällt reichlich in Äther und scheidet sich aus demselben bald bis auf Spuren wieder ab. In Chloroform, Alkohol oder Aceton löst es sich leicht; aus Alkohol oder Aceton scheidet es sich auf Zusatz von Wasser in prächtigen Krystallen ab. Seine Auflösung in 99 prozentigem Alkohol ist rechtsdrehend, sie zeigt bei $c = 2\,(C_{28}H_{36}N_2O_4 + 4H_2O)$, $t = 15°$, $l = 220$, bei Natriumlicht $\alpha = +3{,}05°$, also $[\alpha]_D^{15} = +69{,}3°$.

In kaltem Benzin oder Ligroin ist es unlöslich, schwer löslich beim Kochen, löst sich aber gut in heißem Benzol, aus welchem es sich beim Erkalten in weißen Krystallmassen abscheidet. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, löst sich jedoch nicht unerheblich in kochendem Wasser, aus welchem es sich beim Erkalten in farblosen, rot und stahlblau glitzernden Nadeln abscheidet. Die alkoholische Lösung des Psychotrins bläut rotes Lackmuspapier und gibt mit wenig Eisenchlorid erst rotbraune Färbung und sodann blauschwarze flockige Fällung. In Ammoniak löst es sich spärlich, reichlich wenn frisch gefällt und scheidet sich zum Teil in Kry-

Digitized by Google

stallen ab; die ammoniakalische Lösung des Psychotrins zeigt wie seine Auflösung in Wasser, Alkohol oder Aceton stark blaue Fluorescenz.

Das Psychotrin löst sich leicht in Essigsäure, verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, und Ammoniak gibt darin sofort einen krystallinischen Niederschlag, der sich aber auf Zusatz von weiteren Mengen wieder löst, aus dem sich jedoch nur ein größerer Teil wieder abscheidet, während die Lösung intensiv blaue Fluorescenz zeigt. Läßt man die Krystalle längere Zeit mit dem Überschuß von Ammoniak stehen, so lösen sie sich allmählich vollständig, aber dann gibt die Lösung auf weiteren Zusatz von Ammoniak kaum eine Fällung mehr. Um das Psychotrin zu gewinnen, empfiehlt es sich, es bald vom Ammoniak zu trennen, was leicht durch Chloroform geschehen kann. Anscheinend wird das Alkaloid bei längerer Berührung mit Ammoniak amorph und auch gefärbt.

Natron- oder Kalilauge fällen das Psychotrin aus seiner essigsauren oder schwefelsauren Lösung in weißen Flocken, die sich bei gewöhnlicher Temperatur träge im Überschuß des Fällungsmittels lösen, leicht aber beim Erwärmen. Bei Anwendung von Natronlauge scheiden sich beim Erkalten der Lösung hübsche weiße Nadeln von *Psychotrinnatrium* ab, das sich leicht in Wasser löst und dessen Lösung auf Zusatz von äquivalenten Mengen Salmiak das Psychotrin in Krystallen abscheidet.

Das Psychotrin schmeckt stark bitter und verursacht leicht Übelkeit. Es neutralisiert in alkoholischer Lösung Salzsäure und Bromwasserstoffsäure vollständig. Die so erhaltenen Salze krystallisieren in kleinen Nadeln und lösen sich leicht in Wasser. Das Hydrochlorid gibt in wäßriger Lösung mit wenig Eisenchlorid blaue Färbung, mit Platinchlorid gibt es das *Chloroplatinat* als blaßgelben, flockigen Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser.

0,2603 g, lufttrocken, gaben bei 120° 0,020 H_2O und beim Verbrennen 0,0543 Pt.

Digitized by Google

Ber. für $C_{28}H_{36}N_2O_4$, $PtCl_6H_2 + 4H_2O$		Gef.
Pt	20,62	20,86
H_2O	7,73	7,08

Dibenzoylpsychotrin

entsteht beim zweistündigen Erhitzen von 1 Tl. entwässertem Psychotrin mit 4 Tln. Benzoesäureanhydrid auf 90—100°. Die Masse wird sodann mit heißem Wasser behandelt, um das noch vorhandene Benzoesäureanhydrid zu zersetzen und die entstandene Benzoesäure wegzuschaffen, das Ungelöste in wenig heißem Alkohol gelöst, mit einem Überschuß von Ammoniak vermischt und das Ganze in kaltes Wasser eingetragen. Der sich hierbei bildende Niederschlag wird abfiltriert und noch feucht in Äther aufgenommen. Diese Lösung wird sodann mit Salzsäure vermischt, wobei sich das Dibenzoylpsychotrinhydrochlorid als bräunlich harzige Masse abscheidet, die vom Äther durch Abgießen getrennt noch mit etwas Wasser abzuspülen ist. Diese Masse wird hierauf in Alkohol gelöst, mit etwas Tierkohle behandelt, mit überschüssigem Ammoniak vermischt und wieder in kaltes Wasser eingetragen, wobei das Dibenzoylpsychotrin als grauweißer, flockiger Niederschlag ausfällt, der nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser analysenrein ist. Zur Analyse wurde es über Phosphorpentoxyd bei 50° getrocknet.

0,1717 g gaben 0,4675 CO_2 und 0,1058 H_2O.
0,1438 g „ 0,409 CO_2 „ 0,0885 H_2O.

Ber. für $C_{28}H_{34}(C_7H_5O)_2N_2O_4$		Gef.	
C	74,95	74,25	74,46
H	6,60	6,89	6,63

Das Dibenzoylpsychotrin ist lufttrocken ein grauweißes, amorphes Pulver, das nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd gegen 120° zu sintern beginnt und bei 132—135° schmilzt. Es löst sich leicht in Äther und Alkohol und letztere Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Aus seiner Auflösung in Essigsäure wird es durch Ammoniak oder Natronlauge in weiß-

Digitized by Google

lichen amorphen Flocken niedergeschlagen, die unlöslich im Ammoniak und zunächst in der Natronlauge sind, jedoch löst Natronlauge allmählich diesen Niederschlag, indem sich Benzoesäure abspaltet und *Monobenzoyl-psychotrin* bildet.

Das *Chloroplatinat*, durch Vermischen der mit Salzsäure neutralisierten Lösung der Base in Alkohol mit Platinchlorid und darauffolgenden Zusatz von Wasser erhalten, ist ein blaßgelber flockiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

0,3165 g, lufttrocken, gaben bei 100° 0,012 H_2O ab, und beim Verbrennen 0,0337 Pt.

	Ber. für $(C_{28}H_{34}(C_7H_5O)_2N_2O_4)_2$, $PtCl_6H_2+4H_2O$	Gef.
Pt	10,64	10,68
H_2O	3,79	3,94

Ipecamin.

Dieses Alkaloid ist hauptsächlich in der ersten Mutterlauge des Emetinhydrobromids enthalten. Diese Lösung wird mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von Bromnatrium vermischt, bis keine Trübung derselben mehr stattfindet; nach deren Klärung, wobei eine harzige Abscheidung von Hydroipecaminhydrobromid und rückständigem Emetinhydrobromid erfolgt, wird die Lösung von der Abscheidung getrennt, mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak ausgefällt. Der sich hierbei bildende Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, in verdünnter Essigsäure gelöst, diese Lösung, wenn nötig mit Tierkohle behandelt, und nun mit Ammoniak ausgefällt. Der Niederschlag wird mit Wasser gut ausgewaschen und an der Luft bei 20—30° getrocknet. Das so erhaltene Ipecamin bildet ein weißes Pulver.

I. 0,1876 g, aus Carthagena, bei 50° über Phosphorpentoxyd getrocknet, gaben 0,4955 CO_2 und 0,1324 H_2O.
0,1955 g, desgleichen, gaben nach Zeisel 0,297 AgJ.
II. 0,1909 g, „ „ 0,5055 CO_2 und 0,1315 H_2O.
III. 0,1652 g, aus Matto Grosso, bei 50° über Phosphorpentoxyd getrocknet, gaben 0,442 CO_2 und 0,1168 H_2O.

Digitized by Google

IV. 0,1242 g, desgleichen, gaben 0,3295 CO_2 und 0,0887 H_2O.
V. 0,1825 g, aus Carthagena, bei 50° über Phosphorpentoxyd getrocknet, gaben 0,4835 CO_2 und 0,1255 H_2O.
VI. 0,1578 g, desgleichen, gaben 0,4175 CO_2 und 0,1075 H_2O.
0,3355 g, „ , mit Natronkalk verbrannt, gaben 0,023661 NH_3.

Hieraus ergibt sich für Ipecamin die Formel $C_{28}H_{46}N_2O_4 = C_{25}H_{37}(OCH_3)_3N_2O$:

	Ber.	Gef.					
		I	II	III	IV	V	VI
C	72,36	72,04	72,21	72,95	72,35	72,24	72,09
H	7,81	7,91	7,71	7,91	7,99	7,69	7,62
N	6,03	—	—	—	—	—	5,82
$3OCH_3$	20,04	20,21	—	—	—	—	—

Das Ipecamin bildet lufttrocken ein weißes krystallinisches Pulver, das im Exsiccator 1 – 2 Proz. Wasser verliert und dann bei 89—90° schmilzt. Es löst sich leicht in Äther, Aceton, Alkohol, Chloroform, Benzol, wenig in Ligroin oder Benzin, kaum in kaltem Wasser. Seine alkoholische Lösung bläut rotes Lackmuspapier, sättigt Säure, gibt mit wenig Eisenchlorid keine Färbung. In alkoholischer Lösung dreht es die Ebene des polarisierten Lichtes nach links. Bei c = 2 in 99 prozentigem Alkohol, t = 22°, l = 220 wurde bei Natriumlicht $\alpha = -1{,}00°$ beobachtet, somit $[\alpha]_D^{22} = -22{,}7°$; bei c = 2 (von einer anderen Darstellung) und t = 15°, $\alpha = -0{,}99°$, also $[\alpha]_D^{15} = -22{,}5°$.

In Ammoniak löst es sich nur in Spuren, nicht in Sodalösung oder verdünnter Natronlauge. Es schmeckt intensiv bitter, ebenso sein Hydrochlorid und Hydrobromid: beide Salze werden beim Verdunsten ihrer wäßrigen Lösung nur als amorphe durchscheinende Rückstände erhalten, welche sich leicht in Wasser lösen. Ihre wäßrige Lösungen werden von Bromnatrium getrübt, wenn sie fast ganz damit gesättigt sind.

Das *Chloroplatinat* wird durch Fällung der Lösung der Base in verdünnter Salzsäure durch Platinchlorid erhalten. Es ist ein blaßgelber, flockiger Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser.

Digitized by Google

0,3734 g, lufttrocken, gaben bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure 0,0280, dann bei 120° noch 0,004, zusammen 0,032 H_2O ab und beim Verbrennen 0,0782 Pt.

Ber. für $C_{28}H_{36}N_2O_4$, $PtCl_6H_2 + 4H_2O$		Gef.
Pt	20,63	20,94
$4H_2O$	7,64	8,57

Verhalten des Ipecamins zu Jodmethyl.

Zu der Auflösung von Ipecamin in Benzol wurde eine benzolische Lösung von Jodmethyl (etwas mehr als 2 Molgew.) gebracht, worauf sofortige Trübung der Lösung einsetzt und die Abscheidung des Jodids binnen kurzer Zeit in kugeligen Gebilden erfolgt. Das *Dijodmethylat* löst sich leicht in Alkohol, kaum in Wasser.

0,2000 g, lufttrocken, gaben erst im Exsiccator, dann bei 120° zusammen 0,0155 H_2O ab, ferner 0,1133 AgJ.

0,1977 g, lufttrocken, gaben bei 120° 0,0162 H_2O ab.

Ber. für $C_{23}H_{36}N_2O_4(CH_3J)_2 + 4H_2O$		Gef.	
H_2O	8,78	7,75	8,19
J	30,94	30,01	—

Das *Chloroplatinat* wird erhalten, indem das Jodid in alkoholischer Lösung mit Chlorsilber behandelt wurde, dann diese Lösung mit Platinchlorid vermischt und dazu Wasser gebracht, wobei das Chloroplatinat als gelber flockiger Niederschlag ausfällt, unlöslich in kaltem Wasser.

0,1645 g, lufttrocken, gaben erst im Exsiccator, dann bei 120° getrocknet 0,100 H_2O ab, u. beim Verbrennen 0,0348 Pt.

Ber. für $C_{28}H_{36}N_2O_4$, $(CH_3)_2$, $PtCl_6 + 3H_2O$		Gef.
Pt	20,41	20,85
H_2O	5,65	6,07

Benzoylipecamin.

Ipecamin (1 Tl.) wurde mit Benzoesäureanhydrid (4 Tle.) vier Stunden lang bei 90 – 100° erhitzt, die Masse dann zur Entfernung des überschüssigen Anhydrids mit heißem Wasser behandelt, die saure Lösung, welche mit Ammoniak keinen Niederschlag gab, entfernt, das Ungelöste in verdünnter Salzsäure aufgenommen und diese

Digitized by Google

Lösung mit Ammoniak ausgefällt. Oder die Base wurde in dem angegebenen Verhältnis in Äther mit Benzoesäureanhydrid zusammengebracht, dazu etwas $^n/_2$-Kaliumhydroxyd gebracht, öfter damit geschüttelt, nach 24 Stunden die noch basisch reagierende alkalische Lösung entfernt, die Ätherlösung mit verdünnter Salzsäure geschüttelt und diese Lösung nach dem Entfernen des darin gelösten Äthers durch Erwärmen mit Ammoniak gefällt.

In beiden Fällen wird das Benzoylipecamin als weißer flockiger Niederschlag erhalten, der erst im Exsiccator getrocknet wurde, dann zum Zweck der Analyse noch bei 80°, wobei nur ein minimaler Verlust stattfand.

0,1297 g gaben 0,3497 CO_2 und 0,0857 H_2O.

	Ber. für $C_{29}H_{35}(C_7H_5O)N_2O_4$	Gef.
C	73,89	73,53
H	7,11	7,34

Das Benzoylipecamin beginnt bei etwa 90° zu sintern und schmilzt bei 104°. Es löst sich leicht in Äther und Alkohol, nicht in Natronlauge oder Ammoniak, leicht in Essigsäure oder verdünnter Salzsäure und wird daraus durch Natronlauge oder Ammoniak gefällt.

Sein *Chloroplatinat*, in üblicher Weise erhalten, ist ein blaßgelber flockiger Niederschlag, der sich leicht in Alkohol, kaum in kaltem Wasser löst.

0,185 g, lufttrocken, gaben im Exsiccator 0,0085, dann bei 100° 0,0005, zusammen 0,009 H_2O ab, und beim Verbrennen 0,0238 Pt.

	Ber. für $(C_{29}H_{35}[C_7H_5O]N_2O_4)_2, PtCl_6H_2 + 4H_2O$	Gef.
Pt	12,06	12,86
$4H_2O$	4,45	4,86

Hydroipecamin.

Bei der Abscheidung des Emetins als Hydrobromid fällt auch zugleich das Hydrobromid eines anderen Alkaloids nieder, das ich mit Bezug auf die Zusammensetzung des Ipecamins Hydroipecamin nenne. Bei dem Umkrystallisiesen des durch Bromnatrium gefällten Emetin-

Digitized by Google

hydrobromids aus Wasser bleibt dieses Alkaloid neben etwas Emetin und dem etwa noch vorhandenen Ipecamin in der Mutterlauge. Diese Lösung wird mit Ammoniak ausgefällt, der erhaltene Niederschlag in Essigsäure gelöst und mit gesättigter Bromnatriumlösung fraktioniert. Zuerst fällt Hydroipecaminhydrobromid mit dem noch vorhandenen Emetinhydrobromid aus, dann folgt Hydroipecaminhydrobromid, während Ipecamin in der Hauptsache gelöst bleibt. Um das Hydroipecaminhydrobromid von dem Emetinhydrobromid zu trennen, setzt man ganz wenig Wasser hinzu und behandelt die Masse so lange mit einem Glas- oder Holzstab, eventuell unter weiterem Zufügen von kaltem Wasser, bis das Ungelöste fast durchaus krystallinisch geworden ist. Dabei geht das Hydroipecamin in der Hauptsache in Lösung.

Das so erhaltene Hydroipecaminhydrobromid enthält noch kleine Mengen Ipecamin, von welchen es durch wiederholtes Lösen in kaltem Wasser und Ausfällen mit Bromnatrium getrennt werden kann.

Schließlich wird das in dieser Weise gereinigte Hydroipecaminsalz in Wasser gelöst, überschüssiges Ammoniak dazu gegeben, die Base mit Äther ausgeschüttelt und aus diesem mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, aus welcher Lösung, nach Entfernung des gelösten Äthers durch Erwärmen, nach dem Erkalten die Base mit Ammoniak ausgefällt wird. Das Hydroipecamin wird durch Ammoniak in weißen Flocken niedergeschlagen, die bald dicht und anscheinend krystallinisch werden und sich mit kaltem Wasser gut auswaschen lassen. An der Luft getrocknet bildet es dann weiße Brocken, die über Phosphorpentoxyd bei 50° unter Verlust von 1 bis 2 Proz. wasserfrei werden.

Analyse der wasserfreien Substanz:

0,1858 g gaben 0,4875 CO_2 und 0,1362 H_2O.
0,2945 g „ mit Natronkalk verbrannt 0,020552 NH_3.
0,1803 g „ 0,4738 CO_2 und 0,1325 H_2O.
0,218 g „ nach Zeisel 0,3282 AgJ.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{28}H_{38}N_2O_4$	Gef.	
C	72,05	71,59	71,66
H	8,21	8,20	8,22
N	6,00	5,71	—
$3OCH_3$	19,89	—	19,96

Das Hydroipecamin enthält danach 2 At. Wasserstoff mehr als das Ipecamin, ist isomer zu Cephaelin und nach $C_{28}H_{38}N_2O_4 = C_{25}H_{29}(OCH_3)_3N_2O$ zusammengesetzt.

Das Hydroipecamin wird beim Zerreiben stark elektrisch, bildet ein weißes Pulver, das gegen 85° zu sintern beginnt, aber erst bei 91—92° schmilzt. Es löst sich leicht in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, wenig in Benzin und schmeckt stark bitter. Seine alkoholische Lösung reagiert stark basisch, vermag Salzsäure oder Schwefelsäure zu neutralisieren, gibt mit wenig Eisenchlorid keine Färbung und ist linksdrehend. In 99 prozentigem Alkohol zeigte es bei c = 2, t = 15°, l = 220 bei Natriumlicht $\alpha = -1{,}86°$, daher ist $[\alpha]_D^{15} = -42{,}2°$.

In Essigsäure löst es sich leicht auf und Ammoniak oder Natronlauge gibt darin einen weißen flockigen Niederschlag, im Überschuß des Fällungsmittels nicht merklich löslich. Dem Sonnenlicht ausgesetzt, färbt es sich sehr bald gelb und schließlich dunkelbraun. Auch die Lösungen der freien Base in indifferenten Mitteln sind in hohem Grade lichtempfindlich.

Das salzsaure Hydroipecamin, durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Base mit Salzsäure erhalten, bleibt beim Verdunsten der Lösung als gelber durchsichtiger Firnis zurück, leicht löslich in Wasser. Chlornatrium, Bromnatrium, Salzsäure erzeugen in dieser Lösung harzige Fällungen, Platinchlorid die Fällung des *Chloroplatinats* als gelben flockigen Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser.

0,274 g, lufttrocken, erst im Exsiccator, dann bei 110° getr., gaben 0,0202 H_2O ab, und beim Verbrennen 0,0557 Pt.

Ber. für $C_{28}H_{38}N_2O_4, PtCl_6H_2 + 4H_2O$		Gef.
Pt	20,58	20,34
$4H_2O$	7,60	7,38

Digitized by Google

Benzoylhydroipecamin.

Hydroipecamin (1 Tl.) wurde mit Benzoesäureanhydrid (4 Tle.) 2 Stunden lang auf 90—100° erhitzt, dann der Rückstand in Äther aufgenommen, zunächst diese Lösung mit verdünnter Natronlauge, dann mit verdünnter Salzsäure geschüttelt und letztere Lösung, nach dem Verjagen des Äthers durch Erwärmen, nach dem Erkalten mit Ammoniak ausgefällt. Oder die Base (1 Tl.) wurde in Äther gelöst, dazu eine ätherische Lösung von Benzoesäureanhydrid (4 Tle.) gebracht, etwas $^n/_2$-Kalilauge hinzugegeben und das Ganze von Zeit zu Zeit durchgeschüttelt. Nach etwa 12 Stunden wurde die alkalische Lösung getrennt und die Ätherlösung mit verdünnter Salzsäure extrahiert und im übrigen wie oben angegeben verfahren. Die Base wird so lufttrocken in Form fast weißer Brocken erhalten, die sich leicht zu einem Pulver zerdrücken lassen.

0,1711 g, über Phosphorpentoxyd bei 50° getrocknet, gaben 0,4665 CO_2 und 0,1195 H_2O.

Ber. für $C_{28}H_{37}(C_7H_5O)N_2O_4$		Gef.
C	73,63	73,12
H	7,43	7,67

Das Benzoylhydroipecamin erweist sich bei 1100facher Vergrößerung deutlich krystallinisch, sintert wasserfrei gegen 100° und schmilzt bei 112°. Löst sich leicht in Äther, Alkohol, Aceton, kaum in Wasser, ist sehr lichtempfindlich. Es löst sich leicht in verdünnter Salzsäure; diese Lösung gibt mit Platinchlorid das *Chloroplatinat* als einen blaßgelben flockigen Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser.

0,241 g, lufttrocken, erst im Exsiccator, dann bei 100° getr., gaben 0,0093 H_2O, und beim Verbrennen 0,031 Pt.

	Ber. für $(C_{28}H_{37}[C_7H_5O]N_2O_4)_2PtCl_6H_2 + 3H_2O$	Gef.
Pt	12,17	12,86
$3H_2O$	3,37	3,85

Wie bei dem Emetin und Ipecamin findet auch bei dem Hydroipecamin die Lagerung der Acylgruppe an einem Stickstoffatom statt.

Digitized by Google

Farbenreaktionen der vorgenannten Alkaloide.

Allen und Scott-Smith[1]) weisen darauf hin, daß zwischen den Brechwurzelalkaloiden und Opiumalkaloiden eine gewisse Ähnlichkeit in den Farbenreaktionen bestehe. Dies bestimmte mich, die in Frage kommenden Reaktionen der Brechwurzelalkaloide näher zu prüfen.

Zunächst mag die Gelbfärbung angeführt werden, welche die Brechwurzelalkaloide in saurer Lösung mit Chlorkalk zeigen. Das deutsche Arzneibuch V verlangt, daß in einer Lösung von 5 Tropfen Brechwurzeltinktur in 10 Tropfen verdünnter Salzsäure ein Körnchen Chlorkalk orangegelbe Färbung hervorrufe. Mannich und Dühr[2]) erwähnen die gleiche Reaktion bei dem Riopan[3])

[1]) Pharm. Journ. [4] **15**, 524, 552 (1902).

[2]) Ber. d. pharm. Ges. **23**, 601 (1913).

[3]) Riopan soll 50 Proz. salzsaure Ipecacuanhaalkaloide enthalten, im übrigen aus den Inhaltsstoffen der Brechwurzel bestehen und 1 Tl. desselben etwa 20 Tln. Brechwurzel entsprechen. (Süddeutsche Apothekerzeitung 1914, S. 44.) Dasselbe wird aus dem nach dem D. R.-P. 267219 dargestellten gereinigten Extrakt der echten Brechwurzel dargestellt; es bildet ein bräunliches Pulver, das sich mit saurer Reaktion in Wasser leicht löst und dessen verdünnte wäßrige Lösung mit wenig Eisenchlorid sich schön grün färbt. In Chloroform-Alkohol löst es sich leicht bis auf etwa 10 Proz. einer darin unlöslichen Substanz, welche ein weißes Pulver bildet, das sich sehr leicht in Wasser löst, dessen Lösung neutral reagiert und mit Eisenchlorid keine Färbung gibt. Dieses Pulver schmeckt süß, beginnt gegen 160° sich zu färben, ist bei 180—190° braun und zusammengebacken, schmilzt aber im Rothschen Apparat erst gegen 208° unter starkem Schäumen. Diese Substanz ist anscheinend nichts anderes als Milchzucker, der in zerkleinerter Form dem fraglichen Extrakt offenbar zugesetzt wurde, um damit den Gehalt des Riopans an 50 Proz. salzsauren Ipecacuanhaalkaloiden festzuhalten. Tatsächlich enthält die vorliegende Probe Riopan 44,40 Proz. Gesamtalkaloid und 5,84 Proz. Salzsäure, das sind zusammen 50,24 Proz. salzsaure Alkaloide. Allein die Menge Salzsäure reicht nicht aus, um die Gesamtalkaloide zu neutralisieren; ein Teil derselben ist an Ipecacuanhasäure gebunden vorhanden und dieser Teil, vielleicht auch freie Ipecacuanhasäure, bedingt die saure Reaktion dieses Präparates.

Digitized by Google

und betrachten dieselbe als Beweis für das Vorhandensein von Emetin in demselben. Keller[1]) wendet als Lösungsmittel Eisessig an und setzt wenig Chlorkalklösung hinzu: Emetin gibt so gelbe, Cephaelin rotgelbe Färbung.

Für diese Reaktion ist nun gleichgültig, ob die Substanz in verdünnter Salzsäure oder in Eisessig gelöst ist, ob der Chlorkalk in fester oder gelöster Form zugesetzt wird, nur darf die Chlorkalklösung nicht verdorben sein.

Die Lösung von Emetin färbt sich mit Chlorkalk zunächst hellgelb, dann dunkelgelb, die von Cephaelin erst orangegelb, dann dunkelgelb, die von Ipecamin und Psychotrin gelblich und wird dann etwas dunkler, während die vom Hydroipecamin anfangs kaum gelblich wird, dann sich ebenfalls dunkler färbt. Die Lösung der gesamten ätherlöslichen Brechwurzelalkaloide färbt sich mit Chlorkalk erst gelb und wird bald dunkler. Etwas Charakteristisches hat also diese Reaktion weder für Emetin noch für die Brechwurzelalkaloide überhaupt.

Emetin, Cephaelin und Psychotrin lösen sich in konz. Schwefelsäure (1,84 spez. Gew.) farblos, Ipecamin und Hydroipecamin darin mit einem gelblichen Stich. Setzt man zu diesen Lösungen eine Auflösung von reinem molybdänsauren Ammoniak in konzentrierter Schwefelsäure (1,84 spez. Gew.) hinzu, so wird die Emetinlösung sehr bald smaragdgrün und diese Färbung bleibt mit gleicher Intensität viele Stunden lang bestehen, während die Cephaelinlösung sich sofort braunrot färbt, welche Färbung bald in Blau, schließlich in Grün übergeht und binnen wenigen Stunden verblaßt, Psychotrinlösung färbt sich auf Zusatz von molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure sehr bald schön grün, dagegen nehmen Ipecamin- und Hydroipecaminlösung damit allmählich nur schwache olivengrüne Färbung an.

Wird das Alkaloid direkt in molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure gelöst, so ist bei Emetin und Psychotrin die Lösung anfänglich farblos, wird aber nach wenigen

[1]) Archiv. d. Pharm. 240, 518 (1911).

Digitized by Google

Sekunden grün. Ipecamin und Hydroipecamin lösen sich grünlichgelb und dann werden die Lösungen schwach olivengrün. Cephaelin löst sich dagegen sofort intensiv braunrot und die Färbung verläuft sehr rasch in der oben angegebenen Weise. Die gesamten ätherlöslichen Brechwurzelalkaloide, wie sie direkt aus der betreffenden Droge erhalten werden, lösen sich in diesem Reagens sofort mit braunroter Farbe, die bald in ein blasses Grün übergeht.

Emetinhydrochlorid löst sich in dieser Säure fast augenblicklich mit schön grüner Farbe und diese Farbe bleibt bestehen, Cephaelinhydrochlorid dagegen sofort mit braunroter Farbe, die bald blau und schließlich blaßgrün wird.

Frerichs und de Fuentes Tapis[1]) geben an, daß die fragliche Reaktion durch Zusatz von einer Spur Salzsäure oder besser von Chlornatrium beeinflußt werde; dazu habe ich zu bemerken, daß dadurch die Farbreaktion in ihrem Verlauf nur etwas beschleunigt wird. Bei Anwendung der betreffenden Hydrochloride ist überhaupt ein solcher Zusatz zwecklos.

In allen Fällen beruhen die Farbreaktionen mit fraglicher Schwefelsäure offenbar auf einer Reduktion der Molybdänsäure durch diese Alkaloide. Daß diese Alkaloide auf Oxyde reduzierend wirken, ergibt sich sofort, wenn dieselben einer Mischung von Ferricyankalium und Eisenchlorid zugesetzt werden, wie schon von Allen und Scott-Smith[2]) für die gemischten Brechwurzelalkaloide und für Cephaelin gezeigt wurde. Dabei färbt sich die Eisenlösung blau und es entsteht bei Anwendung von Cephaelin oder Psychotrin selbst ein Niederschlag von Berlinerblau.[3])

---

[1]) Arch. d. Pharm. **240**, 422 (1902).

[2]) Pharm. Journ. [4] **15**, 552 (1902).

[3]) Es ist für die fragliche Farbenreaktion nicht gleichgültig, wie die molybdänsäurehaltige Schwefelsäure beschaffen ist. Schwefelsäure, in welcher reine Molybdänsäure verteilt ist oder welche mit

Digitized by Google

Der prozentuale Gehalt der Brechwurzel an Alkaloiden.

Über den Alkaloidgehalt der Brechwurzel liegen verschiedene, von einander wesentlich abweichende Angaben vor, was zum Teil auf die angewandte Methode zur Prüfung der Wurzel zurückzuführen ist, zum Teil auf das Material selbst. Zudem wurde früher unter Emetin überhaupt *das* Alkaloid, d. h. die Gesamtalkaloide der Brechwurzel verstanden. Während z. B. Pelletier den Gehalt an „Emetin" der fraglichen Droge zu 0,68 bis 0,78 Proz. fand, bestimmten Cäsar und Loretz[1]) den Alkaloidgehalt bei Matto Grosso zu 2,36—2,71 Proz., bei Minas zu 2,02—2,41 Proz., bei Johore zu 1,83—1,88 Proz und bei Carthagena zu 1,856—2,75 Proz., 1913 bei Matto Grosso zu 2,36—2,783 Proz., bei Minas 1,86—2,31 Proz., bei Johore zu 1,99 Proz. und bei Carthagena zu 1,93 bis 2,51 Proz.

Nachdem Paul und Cownley gezeigt hatten, daß das frühere „Emetin" ein Gemisch von mindestens zwei Alkaloiden, von ihrem Emetin und von Cephaelin sei, wozu noch das Psychotrin komme, welches sich den früheren Bestimmungen entzogen habe, wurden von diesen

---

dieser Säure auf 60—70° erwärmt wurde, gibt z. B. mit Morphin keine oder kaum Farbenreaktion, wird die Schwefelsäure mit der anderen Säure gekocht, dann erkalten gelassen, so gibt sie nun mit Morphin zwar eine intensive Farbreaktion; allein nicht die violette Färbung, welche Fröhde verlangt. Wahrscheinlich hatte Fröhde zu seinem Reagens keine reine Molybdänsäure zur Verfügung. Wendet man käufliches Ammonmolybdat an und verteilt dasselbe in der Schwefelsäure, so ist die Nuance der Färbung bei Morphin nicht ganz gleich, ganz abgesehen davon, daß die so zubereitete Schwefelsäure sich schon für sich blau färben kann. Wendet man dagegen reines Ammonmolybdat an, so zeigt dann das Reagens mit Morphin *purpurrote* (*blutrote*) Färbung, welche bald in ein tiefes Blaugrün übergeht, das längere Zeit bestehen bleibt. Es läßt sich so das Morphin leicht von Cephaelin oder den ätherlöslichen Brechwurzelalkaloiden unterscheiden, indem deren Lösung nach kurzer Zeit blaßgrün wird.

[1]) Jahresbericht von Cäsar u. Loretz 1912, S. 77, 1913, S. 76.

Digitized by Google

Forschern[1]) für die Riowurzel, worunter im Handel sowohl die Matto Grosso, wie die Minas verstanden wird, und die Carthagena, sowie von Umney und Swinton[2]) für die Johore folgende Werte pro 100 Teile Wurzel ermittelt:

	Rio	Carthagena	Johore
Emetin . .	1,45	0,89	1,24
Cephaelin .	0,52	1,25	0,39
Psychotrin .	0,04	0,06	0,07
Insgesamt .	2,01	2,20	1,70

Das in diesen Analysen unter Emetin verstandene Alkaloid war zweifellos noch ein Gemenge; es war die alkaliunlösliche aber ätherlösliche Fraktion der Gesamtalkaloide. Von Interesse war es daher, auch den *wirklichen* Gehalt an Emetin kennen zu lernen. Zu dem Zwecke wurden je etwa 50 g fein gepulverter Wurzel nach dem oben angegebenen Verfahren untersucht mit der Abänderung, daß die Ätherlösung der alkaliunlöslichen Alkaloide verdunstet und der Rückstand bei 80° völlig ausgetrocknet wurde. Dieser Rückstand wurde sodann in wenig Alkohol gelöst, diese Lösung mit Bromwasserstoffsäure schwach angesäuert, verdunstet und das sich dabei abscheidende Hydrobromid durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, auch mit ein paar Tropfen verdünnter Bromwasserstoffsäure nachgespült und hierauf an der Luft, später bei 100° getrocknet. Aus der Menge des wasserfreien Hydrobromids wurde die Menge des Emetins selbst berechnet und aus dieser gegen die Menge des bei 80° getrockneten Rückstandes die Menge des Hydroipecamins und Ipecamins als Differenz. Die folgenden Werte beziehen sich auf die lufttrockne Droge, die beiläufig bemerkt, im Mittel bei 100° 10.2 Proz. Wasser abgab.

---

[1]) Pharm. Journ. [4] **2**, 321 (1896).
[2]) Pharm. Journ. [4] **9**, 89 (1899).

Digitized by Google

	Minas		Matto Grosso	Johore	Carthagena	
	a	b			a	b
Emetin . . .	1,31	1,00	1,62	1,03	0,61	1,13
Ipecamin u. Hydroipecamin	0,53	0,36	0,53	0,25	0,22	0,32
Cephaelin . .	0,60	0,62	0,52	0,46	0,74	0,81
Psychotrin . .	0,06	0,05	0,06	0,04	0,05	0,06
Insgesamt . .	2,50	2,03	2,73	1,78	1,66	2,32

Diese Resultate stimmen befriedigend zu den oben angegebenen, sie lassen aber auch erkennen, daß das Vorurteil, welches hin und wieder noch gegen die Carthagena angetroffen wird, nicht gerechtfertigt erscheint. Dieses Vorurteil mag vielleicht dadurch veranlaßt sein, daß früher über Carthagena bisweilen eine Wurzel in den Handel kam, die alkaloidfrei war und wohl von Psychotria emetica, **Triana**, stammte, welche in Columbia im Gebiete des Atrato wachsen soll, während die Pflanze, welche die über Carthagena ausgeführte echte Brechwurzel liefert, im Gebiete des Sinu und seiner Nebenflüsse, des Esmeraldo, Verde und Manso wächst.

Unlängst wurde von Alston[1]) hervorgehoben, daß die deemetinisierte Ipecacuanha[2]) bei gewissen Krank-

[1]) **Pharm. Journ. [4] 37, 880 (1913).**

[2]) **Das deemetinisierte Ipecacuanha wird nach Bird [Pharm. Journ. Trans. [3] 24, 211, (1893)] in der Weise dargestellt, daß die fein zerkleinerte Brechwurzel so lange mit ammoniakalischem Chloroform perkoliert wird, bis eine Probe des abfließenden Chloroforms kein Alkaloid mehr enthält. Der Arzt Harris in Simla behauptete nun im the Lancet, Aug. 1890, daß die deemetinisierte Ipecacuanha in der Behandlung von Dysenterie gleichwertig mit der originalen Brechwurzel sei, während andere indische Ärzte gefunden haben wollen, daß die deemetinisierte Brechwurzel nicht mehr wert sei als Sägemehl. Später brachen Kanthack und Caddy (the Practitioner, June 1893) eine Lanze für die deemetinisierte Ipecacuanha dieselben fanden ein deutsches Fabrikat ganz besonders gut, aus welchem sie 10,3 Proz. alkoholisches Extrakt erhielten, welches nur Spuren von Alkaloid enthielt; gleichwohl enthielt eine Probe von so vorzüglichem Material nach Paul [Pharm. Journ. Trans. [3] 24, 202 (1893)] noch nahezu 0,5 Proz. Alkaloide. Keller, welcher die feinpulverisierte Wurzel sechsmal mit ammoniakalischem Äther**

Digitized by Google

heiten sich besser bewährt habe als das Emetin, von welchem diese präparierte Wurzel frei sei. Ich habe deshalb auch diese präparierte Wurzel, welche als das beste derartige Material bezeichnet war, nach dem obigen Verfahren untersucht und bei Anwendung von 200 g 0,034 Proz. Alkaloide erhalten, wovon 0,0056 Proz. Cephaelin waren, während in dem Rest deutlich Emetin nachgewiesen werden konnte. Paul[1]), der schon früher solches Material untersuchte, fand darin nahezu 0,5 Proz. Alkaloide. Die deemetinisierte Ipecacuanha enthält also einen wesentlich geringeren Gehalt an Alkaloiden, infolgedessen eine stärkere Dosierung derselben möglich ist.

Die therapeutische Wirkung der Brechwurzel.

Wie schon der Name dieser Wurzel besagt, erzeugt dieselbe Erbrechen. Diese Wurzel wurde nun als Brechmittel angewandt, das vor vielen anderen derartigen Mitteln den Vorzug hat, daß es milde wirkt und ohne schlimme Folgen ist. Die Brechwurzel dient ferner als

perkolierte, fand in dem extrahierten Pulver, welches nun als deemetinisiert anzusprechen gewesen wäre, noch einen Alkaloidgehalt von 0,048 Proz. [Arch. d. Pharm. **249**, 516 (1911)].

Offenbar enthält die bei amöbischer Dysenterie günstig wirkende deemetinisierte Ipecacuanha noch geringe Mengen von Alkaloiden, so daß sie in größeren Gaben angewandt und das übrige nun der Suggestion überlassen werden kann. Bei dem obigen Prozeß bleibt übrigens die Ipecacuanhasäure in dem Wurzelpulver zurück, der nun wohl mit Unrecht die günstige Wirkung dieses Pulvers bei der Behandlung von Dysenterie zugeschrieben wurde.

Bezüglich der Ipecacuanhasäure möchte ich noch anführen, daß deren wäßrige Lösung blaues Lackmuspapier stark rötet und mit Eisenchlorid eine tiefgrüne, ins Bläuliche nuancierende Färbung gibt; wird aber diese Lösung mit Ammoniak, Kalium- oder Natriumhydroxyd ganz oder auch nur zum *größeren* Teil neutralisiert, so gibt nun diese Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung ähnlich der, welche durch Gallussäure hervorgebracht wird. Ohne Zweifel beobachtete Pelletier eine solche Lösung und erklärt sich daraus dessen irrtümliche Angabe, daß die fragliche Brechwurzel Gallussäure enthalte.

[1]) Pharm. Journ. Trans. [3] **24**, 212 (1893).

Digitized by Google

Beruhigungsmittel bei Nerven- und Gefäßaufregungen, als Expektorans bei katarrhalischen Affektionen der Luftwege, als Mittel gegen Verdauungsstörungen und insbesondere zur Heilung der amöbischen Dysenterie. Zu diesem Zwecke wurde diese Wurzel bisher teils in Pulverform angewendet, teils in Form daraus dargestellter galenischer Präparate, nämlich als Infusum, Tinktur, Fluidextrakt und Ipecacuanhawein. Jedoch hat seit einigen Jahren anstatt dieser Verwendung die der Alkaloide einzusetzen versucht, welche diese Wurzel enthält. Zwar wurde der deemetinisierten Wurzel, d. h. der Wurzel, welcher in Pulverform die Alkaloide angeblich fast ganz entzogen waren, eine große Heilkraft bei Amöbendysenterie zugesprochen, die aber nach verschiedenen Autoren durch den Gehalt der Wurzel an Ipecacuanhasäure bedingt sein sollte. Allein Kimura[1]) macht mit Recht darauf aufmerksam, daß der Ruf der deemetinisierten Brechwurzel als Heilmittel gegen Dysenterie nicht durch den Gehalt derselben an Ipecacuanhasäure bedingt sein könne, da fragliche Säure keine therapeutische Wirkung besitze. Seitdem haben Finemore und Dorothy Braithwaite[2]) diese Substanz in krystallisierter und offenbar reinster Form dargestellt und hat Goodhart[2]) an derselben beobachtet, daß sie, in Mengen bis zu 1 g Kaninchen subkutan injiziert, keinerlei Wirkung erkennen läßt. Die günstige Wirkung, welche die deemetinisierte Ipecacuanha bei Amöbendysenterie und nach Alston[3]) auch bei chronischer Colitis erkennen ließ, dürfte daher doch wohl nur auf dem Gehalt an Alkaloiden beruhen, den sie noch hatte.

Nach Wild[4]) ist das Emetin als Hydrochlorid oder Hydrobromid ein vorzügliches Expektorans, welches

[1]) Pharm. Journ. [4] **16**, 867 (1903).

[2]) Pharm. Journ. [4] **35**, 136 (1912). Finemore und Dorothy Braithwaite nennen die Ipecacuanhasäure *Ipecacuanhin*.

[3]) Pharm. Journ. [4] **37**, 880 (1913).

[4]) Pharm. Journ. [4] **1**, 435 (1895); The Lancet, Sept.

Digitized by Google

sich bei der Behandlung von Bronchitis und anderen katarrhalischen Affektionen der Luftwege durchaus bewährt hat. Das Emetinhydrochlorid, mit welchem Wild anfänglich zu tun hatte, verursachte allerdings bei größeren Gaben (0,015 g) in den Magen gebracht, nach etwa $^3/_4$ Stunden Erbrechen, nicht jedoch bei kleineren Gaben (0,005 g). Letztere Gaben genügen aber in der Praxis. Dagegen erzeugte Cephaelin als Hydrochlorid schon in Gaben von 0,005 g Erbrechen.

Nach Lewin[1]) ist das Cephaelin das beste Emeticum, das Emetin ein kräftiges Expektorans, während er beim Psychotrin keine auffallende Wirkung[2]) beobachten konnte. Das Cephaelin und Emetin sind zwar giftig und die toxischen Symptome des Cephaelins sind denen des Emetins ähnlich, jedoch wirkt das Emetin weit weniger auf das Herz als das Cephaelin.

William Hardman[3]) findet, daß das Emetin überhaupt *kein Erbrechen* verursacht und daß daher die Bezeichnung *Emetin* für fragliches Alkaloid unkorrekt ist; er möchte dasselbe *Ipecin* genannt wissen. Dieser Widerspruch in den Beobachtungen von Wild und Hardman ist wohl darauf zurückzuführen, daß Wild, anfänglich wenigstens, kein reines Emetinhydrochlorid vor sich hatte. Wie schon Whiffen anführte und was ich nur bestätigen kann, läßt sich nach den Angaben von Paul und Cownley kein reines Emetinhydrochlorid darstellen; dasselbe wird mehr oder weniger das Hydrochlorid von Hydroipecamin, eventuell auch von Ipecamin enthalten.

Handelt es sich um die Darstellung von Ipecacuanhawein, der als vorzügliches Expektorans weite Verwendung findet, so empfiehlt es sich nach Paul und Cownley 0,26 g Emetinhydrochlorid in 100 g Sherry ($^1/_2$ grain in 4 Unz. engl.) zu lösen. Weit besser dürfte sich dazu das Emetinhydrobromid in gleicher Menge (0,26 g) eignen.

[1]) Pharm. Journ. [4] **16**, 642 (1903).
[2]) Arch. d. Pharm. **240**, 420 (1902).
[3]) Pharm. Journ. [4] **37**, 888 (1913).

Digitized by Google

Von größter Wichtigkeit aber ist unbedingt die Anwendung der Emetinsalze zur Heilung von Amöbendysenterie, indem diese Krankheit nach Rogers[1]) durch Emetinhydrochlorid sowohl, wie durch Emetinhydrobromid bei subkutaner Behandlung prompt geheilt wird, ohne daß dabei die Schleimhäute gereizt werden. Die Gesamtdosis pro die hat 0,03—0,04 g zu betragen und die Auflösung dieser Salze hat in sterilisiertem Wasser oder physiologischer Kochsalzlösung zu erfolgen. Zwar ist das Hydrobromid erheblich schwerer löslich in kaltem Wasser als das Hydrochlorid, allein bei einer Temperatur von 25—30° der Lösung hat es nicht die geringste Schwierigkeit, das tägliche Quantum von 0,03—0,04 g Hydrobromid zu injizieren. Die Wirkung des Emetins beruht hierbei darauf, daß es die Entamöba dysenterica, die Erregerin dieser Dysenterie, abtötet und damit unschädlich macht. Dagegen wird der Bacillus dysentericus, welcher die Bacillendysenterie verursacht, die meist epidemisch auftritt, vom Emetin unbehelligt gelassen.

Auch die chronische Dysenterie, welche aus der amöbischen Dysenterie hervorgeht, wird durch subkutane Anwendung von Emetinhydrochlorid oder -hydrobromid glatt geheilt. Lawson[2]) gelang es beispielsweise eine zehn Jahre lang anhaltende Dysenterie bei solcher Behandlung rasch zu heilen, ohne daß für den Patienten üble Nebenwirkungen eintraten.

Endlich mag noch angeführt werden, daß sich das Emetin bei akuter Hepatitis, bei Leber- und Milzabszessen und anderem als Heilmittel vorzüglich bewährt hat, wie aus den Mitteilungen von Dopter[3]), Rouget[3]), Chauffard[4]), Baermann und Heinemann[5]) und anderen hervorgeht.

[1]) Pharm. Journ. [4] **35**, 294, 300 (1912).
[2]) Pharm. Journ. [4] **35**, 522 (1912).
[3]) Münch. Mediz. Wochenschr. **60**, 1630 (1913).
[4]) Bulletin Médical, Paris 26/2, 1813, p. 185—187.
[5]) Münch. Mediz. Wochenschr. **60**, 1132 u. 1210 (1903).

Digitized by Google

Schlußbemerkungen.

In dem vorstehenden wurde gezeigt, daß die echte Brechwurzel, ganz gleich ob wild gewachsen oder kultiviert, fünf Alkaloide enthält, von denen das Emetin und Cephaelin der Menge nach hervorragen und nach den bisherigen Beobachtungen die bemerkenswertesten physiologischen Eigenschaften dieser Wurzel bedingen. Die Zusammensetzung dieser Alkaloide ist wie folgt:

Emetin: $C_{30}H_{40}N_2O_5 = C_{26}H_{27}(OCH_3)_4(OH)N_2$,

Cephaelin und Hydroipecamin: $C_{28}H_{38}N_2O_4 = C_{25}H_{25}(OCH_3)_3(OH)N_2$,

Psychotrin und Ipecamin: $C_{28}H_{36}N_2O_4 = C_{25}H_{26}(OCH_3)_3(OH)N_2$.

Die letzten vier Alkaloide können auch wie folgt angeordnet werden:

Psychotrin $C_{28}H_{36}N_2O_4$ (+ 2H =) Cephaelin $C_{28}H_{38}N_2O_4$,

Ipecamin $C_{28}H_{36}N_2O_4$ (+ 2H =) Hydroipecamin $C_{28}H_{38}N_2O_4$.

Davon hat das erste Paar je ein Phenolhydroxyl, während das andere je ein alkoholisches Hydroxyl besitzt gleich dem Emetin. Letzteres hat zudem 1 Mol. OCH_3 mehr als jene Basen. Während nun in den ersten beiden Basen, dem Psychotrin und Cephaelin, der Wasserstoff des Phenolhydroxyls sich durch ein Acyl ersetzen läßt, ist dies bei den übrigen Basen, die also ein alkoholisches Hydroxyl enthalten, unter den gegebenen Bedingungen nicht der Fall. In allen Fällen tritt bei der Acylierung eine Acylgruppe für 1 At. Wasserstoff am Stickstoff ein, wobei zwei Valenzen des Stickstoffs aufgehoben werden, während beim Eintritt eines Alkoholradikals wie z. B. des Methyls für Wasserstoff eine Änderung der Wertigkeit des Stickstoffs nicht statthat. Wir begegnen hier also den Verhältnissen wie etwa bei Acetamid und Monomethylamin.

Bezüglich der physiologischen Wirkung dieser Basen läßt sich wohl ohne weiteres aus deren Zusammensetzung erkennen, daß sich das Emetin wesentlich anders verhalten dürfte als die anderen beiden Paare, und es ist anzunehmen, daß letztere im Cephaelin einen typischen

Digitized by Google

Ausdruck finden und daher wie dieses Erbrechen erregen. Ist diese Annahme richtig, so erklärt sich auch, weshalb das früher dargestellte Emetinhydrochlorid hin und wieder Emesis verursachte, weil es mehr oder weniger Hydroipecaminhydrochlorid und eventuell auch Ipecaminhydrochlorid enthielt. Von diesen Alkaloidsalzen läßt sich eben das Emetinhydrochlorid durch Umkrystallisieren nicht gut trennen. Anders verhält sich darin das Emetinhydrobromid. Dieses Salz bildet unschwer alle Gewähr für seine Reinheit, denn es läßt sich nicht nur durch Umkrystallisieren von Hydroipecamin- und Ipecaminhydrobromid leicht trennen, sondern es läßt sich auch dessen Qualität sehr leicht beurteilen. Unter diesen Umständen dürfte das Emetinhydrobromid jedem andern Emetinpräparat in der Heilkunde vorzuziehen sein, also auch den Ipecacuanha-Infusen, Tinkturen und Fluidextrakten, sowie sonstigen Ipecacuanhaalkaloidgemischen, da alle diese Präparate nicht vollkommen konstant in ihrer Zusammensetzung sein dürften und jedenfalls mehr oder weniger von dem stark giftig wirkenden Cephaelin enthalten.

Übrigens werden das Emetin und Cephaelin von anderer Seite von neuem auf ihre physiologischen Wirkungen geprüft werden und diese Untersuchung wird sich auch auf das Ipecamin, Hydroipecamin und Psychotrin erstrecken, worüber dann an einem anderen Orte berichtet werden wird.

Für diejenigen Interessenten aber, welche Emetinhydrobromid und Emetinhydrochlorid in Krankheitsfällen, z. B. bei Katarrhen der Atmungsorgane oder bei Amöbendysenterie anwenden möchten, erlaube ich mir noch zu bemerken, daß diese unter meiner Leitung dargestellten Salze von den Vereinigten Chininfabriken, Zimmer & Co. in Frankfurt a. M. erhalten werden können.

Feuerbach bei Stuttgart, im März 1914.

Digitized by Google

Über neue Indigo-Synthesen;

von *W. Madelung.*

[Mitteilung aus dem ersten chemischen Laboratorium der Universität Berlin.]

(Eingelaufen am 26. März 1914).

Die historische Entwicklung der Chemie des Indigo hat es mit sich gebracht, daß das von Adolf v. Baeyer im Jahre 1866 gefundene Indol auch heute noch vielfach als die Muttersubstanz des Indigblaus bezeichnet wird, trotzdem inzwischen bekanntlich gerade in den klassischen Arbeiten Baeyers über Indigo der Beweis erbracht worden ist, daß im Molekül des Indigo zwei Indolreste durch Kohlenstoffbindung in α-Stellung miteinander verbunden sind, der Indigo also nicht ein zweikerniges, sondern ein vierkerniges Ringsystem darstellt.

Nachdem es mir vor zwei Jahren gelungen war eine Synthese der wahren Muttersubstanz des Indigblaus, der demnach der Name α,α'-Diindyl zukommt, durchzuführen[1]), ergab sich die naheliegende Aufgabe, die Beziehungen der neuen Verbindung zum Indigblau durch Überführung derselben in den Farbstoff zu beweisen. Es lag vielleicht am nächsten dieses Ziel nach einem der Verfahren zu erstreben, nach denen Indol in Indigo übergeht. So z. B. durch Einwirkung von Ozon[2]), von Sauerstoff in Gegenwart von Sulfiten, von Sulfomonopersäure[3]), von Jod und Natriumbikarbonat[4]) oder beim Erhitzen mit starker Wasserstoffsuperoxydlösung.[5]) Alle diese Bildungsweisen, die wohl nur geringe Ausbeute liefern, dürften auf eine vorübergehende Bildung von Indoxyl

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1131 (1912).

[2]) Nencki, Ber. d. d. chem. Ges. **8**, 722 (1875).

[3]) Zentralbl. 1902 II, 173.

[4]) Pauly und Gundermann, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3999 (1908).

[5]) Porcher, Bul. Soc. chim. **5**, 526 (1909).

Digitized by Google

zurückzuführen sein, das dann gleich weiter zum Indigblau oxydiert wird.

Versuche auf einem der genannten Wege das Diindyl direkt zum Indigblau zu oxydieren, blieben erfolglos, dagegen erwies sich ein Verfahren erfolgreich. das in Anlehnung an die Isatinsynthese Baeyers, aus Oxindol über das Isatoxim[1]), hier über die Isonitrosoderivate des Diindyls zu einer neuen Indigosynthese führte. Das gleiche Verfahren zeigte sich dann auch als anwendbar auf das Indol und erwies sich auch aus dem Grunde besonders dankbar, da es zu einer großen Zahl von neuen Verbindungen der Indolreihe führte, die durch ihre nahen Beziehungen zum Indigblau besondere Beachtung verdienen dürften.

In umstehender Tabelle ist der Weg der Synthesen des Indigo aus dem Diindyl und dem Indol angedeutet.

Insofern, als das angewandte Verfahren demjenigen der Isatinsynthese Baeyers entspricht, können die neuen Indigosynthesen als Fortsetzung der älteren Arbeiten Baeyers über Indigo bezeichnet werden. Es dürfte aber auch von Interesse sein, daß die Synthese des Indigo, ausgehend vom Oxaltoluid die Verwirklichung eines Programmes einer Indigosynthese darstellt, das noch vor den klassischen Indigosynthesen Baeyers Albert Ladenburg gelegentlich erfolgloser Versuche, vom Form-o-toluid aus zu Indolderivaten zu gelangen, ausgesprochen hat.[2]) Ladenburg glaubte damals, trotz des eigenen Mißerfolges, die Ansicht aussprechen zu können, daß man, von Derivaten des o-Toluidins ausgehend, eine Synthese des Indigblaus würde durchführen können.

Das Nachstehende ist in fünf Abschnitte gegliedert.

1. Darstellung, Eigenschaften und Derivate des Diindyls.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 1228 (1878).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 1131 (1877).

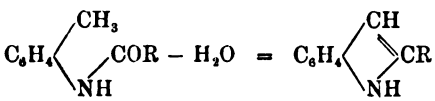
Digitized by Google

Digitized by Google

2. Isonitrosoderivate des Diindyls.
3. Reduktion der Isonitrosoderivate des Diindyls.
4. Indigodiimin und seine Umwandlungsprodukte.
5. Isonitrosoindol und β-Aminoindol.

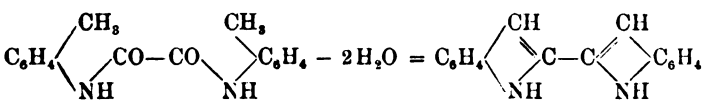
Darstellung, Eigenschaften und Derivate des Diindyls.

Es ist bis jetzt nicht gelungen, das Diindyl durch Reduktion von Indigo oder nach einem der bisher meist üblichen Verfahren zur Gewinnung von Indolderivaten darzustellen, dagegen ist die Verbindung leicht zugänglich nach meinem Verfahren zur Darstellung substituierter Indole[1]) aus Acylderivaten von in o-Stellung alkylsubstituierten aromatischen Aminen nach dem Schema



Diese Kondensation erfolgt am besten beim Erhitzen mit Natriumalkoholat (2 Mol.). Zunächst entsteht die Natriumverbindung des acylierten Amins, die beim Erhitzen mit einem zweiten Mol. Natriumalkoholat Wasser abspaltet unter Bildung der Natriumverbindung des Indols.

Bei der Darstellung des Diindyls aus Oxaltoluid nach dem Schema.



findet diese Reaktion im Molekül 2mal statt.

Folgende Arbeitsweise ist besser, als die früher von mir angegebene.[1])

40 g (4 At.) Natrium werden in trockenem Amylalkohol gelöst und die Alkoholatlösung in einen 3 Liter fassenden Rundkolben gegeben, durch dessen dreifach durchbohrten Abschlußkork ein kräftiger mit Quecksilber abgedichteter Rührer, ein Einleitungsrohr für Leuchtgas zur Verdrängung der Luft und ein um-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 45, 1128 (1912).

Digitized by Google

gebogenes Glasrohr hindurchgeführt werden. Das letztere steht in Verbindung mit einem Kühler, der am anderen Ende wieder dicht mit einem Kolben mit Gasabzugsrohr verbunden ist, am einfachsten mit einer großen Saugflasche. Zu Anfang und am Ende der Operation wird durch Leuchtgas die Luft aus dem Kolben verdrängt. Da die Reaktionsmasse auf höhere Temperatur gebracht werden muß, benutzt man zum gleichmäßigen Erhitzen des Kolbens ein in einer eisernen Schale befindliches Salpeterbad. Der überschüssige Amylalkohol wird zunächst abdestilliert, bis das feste Natriumamylat sich größtenteils abgeschieden hat, aber noch nicht aller Amylalkohol verdampft ist. Dann werden 100 g Oxaltoluid hinzugegeben, worauf man wieder eine dünnflüssige Masse erhält. Man erhitzt jetzt weiter unter Rühren. Die Reaktionsmasse wird allmählich sehr dickflüssig und läßt sich schwer rühren. Bei etwa 320° wird die Masse gelb und fängt an zu schäumen. Gleichzeitig wird sie wieder dünnflüssig. Man erhitzt schließlich auf 360° so lange, bis das starke Schäumen nachgelassen hat. Es ist im letzten Stadium nötig, stark zu rühren, um ein Überschäumen zu verhindern. Man läßt dann unter der Gasatmosphäre erkalten, und versetzt die braune Schmelze mit etwa $^1/_2$ Liter Wasser; beim Erwärmen auf dem Wasserbade zerfällt sie alsdann in manchmal äußerst feinkörniges gelbliches Diindyl und Natronlauge. Die starke Alkalescenz der Lösung wird durch Zugabe von Säure abgestumpft, eventuell über einer Schicht von Kieselgur abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. In diesem Zustande ist das Diindyl ziemlich autoxydabel, und längeres Stehen an der Luft ist daher zu vermeiden. Um es vor Oxydation zu schützen, empfiehlt es sich vor dem Absaugen ein wenig Natriumhydrosulfit zuzusetzen. Das abgesaugte Produkt wird in etwa $^1/_2$ Liter Aceton gelöst und filtriert. Das Aceton wird dann zum größten Teil wieder abdestilliert und der Rückstand mit Alkohol angerührt, in dem das Di-

Digitized by Google

indyl in der Kälte nahezu unlöslich ist. Es wird abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Man erhält so ein fein krystallinisches gelbliches Pulver, das für die weitere Verarbeitung hinreichend rein ist. Die Ausbeute beträgt 26 Proz. der Theorie.

Das Diindyl konnte bisher trotz mehrfachen Umkrystallisierens nicht ganz weiß erhalten werden, dürfte jedoch keine Eigenfarbe besitzen. Aus Essigester umkrystallisiert, erhält man es in sehr kleinen Nädelchen, die bei 302—303° unter Dunkelfärbung schmelzen.[1])

Den früher angegebenen Eigenschaften (Fichtenspanreaktion, Farbreaktionen mit Wasserstoffsuperoxyd und Eisenchlorid, Pikrat usw.) ist noch folgendes nachzutragen.

Die Verbindung ist sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig; etwas leichter in Essigester und Aceton, ziemlich leicht in Pyridin.

Daß das Diindyl mit Metallen Verbindungen eingeht, zeigt sich schon in der erwähnten Bildung einer Natriumverbindung bei seiner Darstellung. Man erhält sie in Form feiner gelblicher Nädelchen, wenn man ihre alkoholische Lösung mit Natriumalkoholat versetzt.

Auch mit anorganischen Säuren erhält man orangegelbe Additionsverbindungen, die nur 1 Mol. Säure auf 1 Mol. Diindyl enthalten. So erhält man das *Chlorhydrat* in Form kleiner, orangegelber Prismen, wenn man eine Lösung von Diindyl in Essigester mit Chlorwasserstoff enthaltendem Essigester versetzt.

0,1973 g gaben 0,0712 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{12}N_2(HCl)$	Gef.
Cl	13,21	8,92

Die Verbindung verliert schon beim Stehen im Exsiccator Chlorwasserstoff, schneller beim Erhitzen. Die Halogenbestimmung ergab dementsprechend zu wenig Chlor. In derselben Weise, durch Versetzen einer Essig-

[1]) Analysen und einige Eigenschaften sind schon Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1132 (1912) gegeben.

Digitized by Google

esterlösung mit einer solchen von Überchlorsäure wurde ein beständigeres *Perchlorat* erhalten in Form orangegelber Nädelchen.

0,1768 g gaben 0,0773 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{12}N_2(HClO_4)$	Gef.
Cl	11,20	10,81

Auch in konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung orangefarbig auf und wird durch Wasser unverändert wieder ausgefällt.

Als Indolderivat zeigt das Diindyl die für sämtliche Indole charakteristische große Reaktionsfähigkeit. Mit Aldehyden wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd und mit Aceton erhält man leicht Kondensationsprodukte, die noch nicht näher untersucht sind, in denen man jedoch Analoga zu den bekannten Kondensationsprodukten mit den einfacheren Indolen wird vermuten können.

Auch mit salpetriger Säure und mit Diazobenzolsalzen reagiert das Diindyl in derselben Weise wie andere Indole. Erstere Reaktion wird im folgenden Abschnitt ausführlich behandelt werden. Durch Zusammengießen einer alkoholischen Lösung von überschüssigem benzolsulfosauren p-Nitrodiazobenzol (Paranil Agfa) mit einer Essigätherlösung von Diindyl wurde ein violettbraunes, in allen Lösungsmitteln äußerst schwer lösliches Kondensationsprodukt erhalten. Eine Stickstoffbestimmung zeigte, daß das Nitrodiazobenzol zweimal reagiert hatte.

0,1562 g gaben 23,0 ccm Stickgas bei 19° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{28}H_{18}O_4N_8$	Gef.
N	21,14	21,64

Halogene wirken auf das Diindyl energisch substituierend ein.

In eine Lösung von 2 g Diindyl in 150 g Essigäther wird Chlor eingeleitet. Die Lösung färbt sich infolge Bildung des Chlorhydrats zunächst orangegelb, dann wird sie wieder heller und es scheiden sich gelbe Krystallblättchen mit stumpf rhombischen Umrissen aus.

Digitized by Google

Ausbeute 2,1. Die Analyse zeigte, daß 4 At. Chlor eingetreten sind.

0,1880 g gaben 0,2903 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_8N_2Cl_4$	Gef.
Cl	38,33	38,13

Das *Tetrachlordiindyl* ist in allen Lösungsmitteln nahezu unlöslich, nur aus Pyridin läßt es sich umkrystallisieren. In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit dunkelvioletter Farbe. Auch mit Sulfurylchlorid konnte nur diese Verbindung erhalten werden.

Isonitrosoderivate des Diindyls.

Unter den aus dem Diindyl direkt darstellbaren Substitutionsprodukten sind die Produkte der Einwirkung von salpetriger Säure am wichtigsten, da es sich bei ihnen um Verbindungen handelt, die dem Indigblau nahe verwandt sind. In der Tat läßt sich das zweifach substituierte Diindyl mit Leichtigkeit in Indigo überführen. Diese Synthese des Indigblaus über die Nitrosoverbindungen des Diindyls entspricht, wie hier nochmals erwähnt sei, vollkommen derjenigen des Isatins aus Oxindol über Nitrosooxindol (β-Isatoxim) nach Baeyer.

Daß bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Diindyl die eintretenden Nitrosogruppen die β-Stellung einnehmen würden, war nach dem gleichen Verhalten anderer Indole zu vermuten. Seit den Untersuchungen Emil Fischers[1]) in der Indolreihe ist nämlich bekannt, daß nur die in β-Stellung substituierten Indole echte Nitrosamine geben, während diejenigen Indole, die eine unbesetzte β-Stellung enthalten, C-Nitrosoindole ergeben, in denen also die eintretende Nitrosogruppe die β-Stellung einnimmt.

A. Angeli[2]), von dem die Gruppe der Nitrosoindole

[1]) Diese Annalen **236**, 123 (1886); Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 1073 (1888).

[2]) Angeli und Marchetti, Atti R. **16**, I, 381 (1907). Neuere Studien in der Indol- und Pyrrolgruppe. Experimentelle Untersuchungen von A. Angeli, Florenz. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Bd. XVII.

Digitized by Google

besonders eingehend untersucht wurde, hat dann zuerst die Ansicht ausgesprochen, daß die Nitrosoindole als Isonitrosoindole aufzufassen seien. In der Tat stehen sie nach Bildungsweise und chemischem Verhalten in naher Beziehung zum β-Isatoxim, das zuerst auch als β-Nitrosooxindol angesprochen wurde, dessen Eigenschaft als Oxim aber auch durch seine Entstehung aus Isatin und Hydroxylamin bewiesen wird.[1]).

In allen diesen Verbindungen sind Iminogruppen nicht mehr enthalten. Man muß die Isonitrosoindole also als Oxime von ketonartigen Verbindungen ansehen, die sich von der desmotropen Form der Indole, den sogenannten Indoleninen, ableiten und als Indolone zu bezeichnen sind. Das Isatin in seiner Laktimform und seine Derivate wie Isatinchlorid und O-Alkylisatin sind die ersten bekannten Vertreter dieser Klasse und man könnte sie daher auch als Oxy- bzw. Chlor- und Alkoxyindolon bezeichnen. Indolone mit Kohlenstoffresten sind dagegen erst seit kurzem durch Untersuchungen von L. Kalb bekannt geworden. Vor zwei Jahren erst wurde von Kalb und Bayer das Phenylindolon als eine Verbindung von chinonartigem Verhalten beschrieben.[2]) Von erheblicherem Interesse ist das von Kalb als Dehydroindigo bezeichnete Indolonylindolon, da diese Verbindung aus Indigo direkt durch Oxydation entsteht.[3])

Das Diindyl ist wie andere Indole gegen salpetrige Säure sehr reaktionsfähig. Spuren von Stickoxyddämpfen werden durch augenblickliches Rotwerden einer Lösung der Substanz angezeigt. Da die entstehenden Isonitrosoprodukte sehr schwer löslich und ziemlich beständig sind, erhält man sie meist in recht guter Ausbeute bei Anwendung irgendwelcher Nitrosierungsmittel. Sie entstehen so durch Einwirkung von salpetriger Säure,

[1]) Gabriel, Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 518 (1883). Baeyer, ebenda **16**, 769 (1883).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**. 2150 (1912).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3642 (1909).

Digitized by Google

Nitrosylchlorid, Amylnitrit und Eisessig, Amylnitrit und Natriumalkoholat nach Angeli, ja sogar von Amylnitrit für sich. Als erstes Produkt der Einwirkung entsteht stets das nur einmal substituierte Nitrosodiindyl. Die weitere Nitrosierung der Verbindung wird dann aber durch die Gegenwart freier Mineralsäure sowie durch freies Alkali verhindert. So erhält man z. B. durch Behandeln von Diindyl mit Nitrosylchlorid bzw. einer Lösung von Salzsäure und salpetriger Säure in glatter Reaktion das Chlorhydrat des Monoisonitrosodiindyls; eine weitere Einwirkung der salpetrigen Säure findet nicht statt. Die entsprechende Beobachtung macht man bei Anwendung des Angelischen Verfahrens zur Nitrosierung von Indolen, nämlich bei Einwirkung von Natriumalkoholat und Amylnitrit auf Diindyl; auch hierbei entsteht nur Monoisonitrosodiindyl in Form seiner Natriumverbindung.

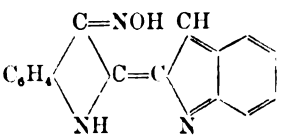
Bei Abwesenheit von Mineralsäure oder Alkali tritt dagegen ohne Schwierigkeit eine zweite Isonitrosogruppe in das Diindyl ein. Dieses Diisonitrosodiindyl steht nun nach dem Vorhergesagten schon in sehr naher Beziehung zum Indigblau. Es ist nämlich nichts anderes, als das Dioxim des eben erwähnten Dehydroindigo. In derselben Weise kann man auch die vorher erwähnte Disazoverbindung des Diindyls als Diphenylhydrazon des Dehydroindigo auffassen.

Die Isonitrosoverbindungen des Diindyls zeigen schwach saure und schwach basische Eigenschaften. Sie lösen sich zwar in wäßriger Kalilauge, können aber aus dieser durch Lösungsmittel, wie Essigester, wieder ausgeschüttelt werden. Die alkalische Lösung des Diisonitrosodiindyls wird sogar schon durch Verdünnung mit Wasser unter Ausscheidung der Verbindung hydrolysiert. Mit verdünnten Mineralsäuren gibt nur das Monoisonitrosodiindyl salzartige, wenn auch wenig beständige, Verbindungen, während das Diisonitrosodiindyl anscheinend nur mit konz. Schwefelsäure zur Salzbildung befähigt ist.

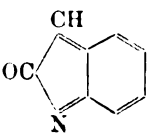
Digitized by Google

Auffallend sind die bei diesen Verbindungen auftretenden Farben. Während das Diisonitrosodiindyl wie andere Isonitrosoderivate der Indolreihe in reinem Zustande nur schwach gelblich gefärbt ist, besitzt das Monoisonitrosodiindyl intensiv rotbraune Farbe, die sich bei den Verbindungen mit Mineralsäuren zu einem dunklen Violett steigert.

Warum die Monoisonitrosoverbindungen intensiver gefärbt sind, muß dahingestellt bleiben. Vielleicht spielt die Iminogruppe des Indylrestes die Rolle eines Auxochromes. Auch könnte man in Analogie zu der kürzlich von v. Braun und Kirschbaum[1]) ausgesprochenen Deutung der Farbe der violetten Isatinsalze eine Umlagerung zu einer Verbindung



annehmen, die als Oximinoindogenid eines hypothetischen orthochinoiden α-Indolons,



zu bezeichnen wäre.

Für die intensive Farbe der Isonitrosoverbindungen des Diindyls mit Mineralsäuren dürften die gleichen Gründe bestehen, die die intensive Farbe salzartiger Verbindungen der Indolonreihe verursachen und die von Kalb als Halochromie angesprochen wurden.[2]) Allerdings sind solche halochrome Verbindungen des Dehydroindigo und Phenylindolons nur in Abwesenheit von Wasser existenzfähig, während die violetten Säureverbindungen des Monoisonitrosodiindyls von Wasser nicht

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3041 (1913).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2140 und 2155 (1913).

Digitized by Google

zersetzt werden. Zu ihnen muß man aber jedenfalls die dunkelblaue Verbindung rechnen, die beim Lösen des Diisonitrosodiindyls (Dehydroindigodioxims) in konzentrierter Schwefelsäure entsteht, und die im Gegensatz zu der entsprechenden Verbindung des Dehydroindigo in konz. schwefelsaurer Lösung ganz beständig ist, beim Verdünnen mit Wasser aber unter Hydrolyse das freie Diisonitrosodiindyl zurückbildet.

Experimentelles.

Monoisonitrosodiindyl (*Indylindolonoxim*). (Formel III).

10 g Diindyl werden in 200 ccm Eisessig eingetragen und durch 20 ccm konz. Salzsäure in das Chlorhydrat umgewandelt, das dabei teilweise in Lösung geht. Die Lösung wird jetzt tropfenweise unter Umrühren mit einer konz. Lösung von 5 g Natriumnitrit (etwa $1^1/_2$ Mol.) versetzt. Das Diindylchlorhydrat geht dabei mit violetter Farbe in Lösung, scheidet sich aber zum Teil als Chlorhydrat des Isonitrosodiindyls wieder aus. Durch Erhitzen wird zur Lösung gebracht und von einer kleinen Menge ungelöster Substanz abfiltriert, die größtenteils unangegriffenes Diindyl zu sein scheint. Das Filtrat wird jetzt in viel Wasser gegossen, worauf sich das sehr schwer lösliche salzsaure Salz als dunkelvioletter Krystallbrei abscheidet.

Für die Darstellung der freien Verbindung wird das Chlorhydrat nach dem Absaugen in Natronlauge aufgenommen, in der die Verbindung beim Erwärmen sich leicht mit orangegelber Farbe löst. Beim Ansäuern mit verdünnter Essigsäure fällt die freie Verbindung in Form blutroter Flocken aus, die in Wasser völlig unlöslich sind. Der Körper wird, da er sonst leicht durchläuft, auf einen engporigen Säurefilter abgesaugt und bei 100° getrocknet. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Für die Analyse wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 253° unter Zersetzung.

Digitized by Google

0,1522 g gaben 0,4085 CO_2 und 0,0572 H_2O.
0,1232 g „ 16,6 ccm Stickgas bei 17° und 772 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{11}ON_3$	Gef.
C	73,56	73,20
H	4,22	4,20
N	16,14	16,10

Die Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Sie löst sich in viel heißem Eisessig, Alkohol, Essigäther oder Aceton mit gelbstichig roter Farbe.

Das *Chlorhydrat* wurde für die Analyse aus einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisiert. Dunkelviolette Nadeln.

0,1640 g gaben 0,0688 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{11}ON_3(HCl)$	Gef.
Cl	11,92	10,37

Beim Stehen im Exsiccator über Natronkalk geht es allmählich in die freie Verbindung über, schneller beim Erwärmen.

Diisonitrosodiindyl (*Dehydroindigodioxim*). (Formel VI).

Zu 10 g Diindyl, in 400 ccm Eisessig verteilt, wird unter Umrühren allmählich eine konz. wäßrige Lösung von 10 g Natriumnitrit (etwa 3 Mol.) hinzugefügt. Nach Zugabe von etwa zwei Dritteln der Nitritlösung wird einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt, dann wieder abgekühlt, der Rest zugegeben und nochmals erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich zunächst rotbraun, das Diindyl geht dabei in Lösung, schließlich entfärbt sich die Lösung wieder mehr und es scheidet sich ein dicker Brei des auch in der Hitze annähernd unlöslichen Diisonitrosodiindyls aus. Es wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Die Ausbeute war wechselnd 8—11 g. Etwas glatter, wenn auch umständlicher ist die Nitrosierung, wenn man erst nach der vorhergehenden Vorschrift das Chlorhydrat des Monoisonitrosodiindyls darstellt und dieses in derselben Weise behandelt. Man

Digitized by Google

erhält so das Diisonitrosodiindyl als kakaofarbiges Pulver, das für die weitere Verarbeitung zum Diaminodiindyl hinreichend rein ist. Die Verbindung konnte wegen beinahe völliger Unlöslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln nicht krystallisiert erhalten werden. Zur weiteren Reinigung wurde die Eigenschaft ihres Kaliumsalzes benutzt, durch viel Wasser nahezu vollständig hydrolysiert zu werden. Das ausgeschiedene Produkt wurde mit Essigsäure und Wasser mehrfach ausgekocht und bei 100° getrocknet.

0,1544 g gaben 0,3738 CO_2 und 0,0505 H_2O.
0,1679 g „ 27,4 ccm Stickgas bei 16° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{10}O_2N_4$	Gef.
C	66,21	66,03
H	3,45	3,66
N	19,32	19,23

In reinem Zustande ist das Diisonitrosodiindyl ein lockeres gelbliches Pulver. Es hat keinen Schmelzpunkt, sondern färbt sich bei hoher Temperatur nur dunkler. In nicht zu verdünnter wäßriger, leichter in alkoholischer Kalilauge löst sich die Verbindung mit orangegelber Farbe. Aus der wäßrigen Lösung scheidet sich beim Stehen ein Kaliumsalz in orangegelben Täfelchen aus. Wesentlich schwerer ist das Natriumsalz löslich und wird daher beim Zusatz von Natronlauge zu einer Lösung des Kaliumsalzes sofort in orangegelben Nädelchen ausgeschieden. In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit dunkelblauer Farbe und wird durch Zusatz von Wasser unverändert wieder ausgeschieden.

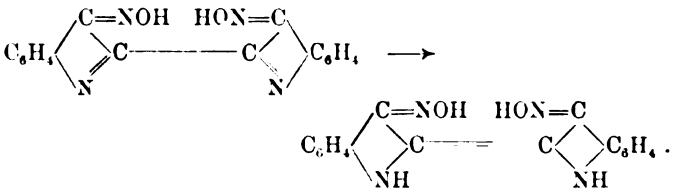
Reduktion der Isonitrosoverbindungen des Diindyls.

Die Reduktion der Isonitrosoverbindungen des Diindyls zu den entsprechenden Aminen konnte nur in alkalischer Lösung erzielt werden. Eine Reduktion in saurer Lösung war für das Diisonitrosodiindyl undurchführbar, da die Verbindung in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist und auch bei längerer Einwirkung

Digitized by Google

von Reduktionsmitteln kaum angegriffen wird. Das Monoisonitrosodiindyl dagegen kann zwar leicht in saurer Lösung reduziert werden, doch erhält man ein vom Aminodiindyl verschiedenes Produkt. Die Reduktion in alkalischer Lösung erfolgt am besten mit Natriumhydrosulfit leicht und quantitativ zu den entsprechenden Aminen, die sich aus der alkalischen Lösung ausscheiden.

Bei der Reduktion des Diisonitrosodiindyls beobachtet man vorübergehend das Auftreten einer intensiv carmoisinroten Farbe. Man muß annehmen, daß diese Farbe von einem Zwischenprodukt der Reduktion herrührt. Dieses Zwischenprodukt konnte nun allerdings nicht als analysierbares Produkt isoliert werden, es läßt sich aber doch mit ziemlicher Sicherheit schließen, um was es sich hierbei handelt. Ebenso wie bei der Reduktion des Dehydroindigo zunächst Indigo entsteht, so ist als erstes Produkt der Reduktion des Dehydroindigodioxims die Bildung von Indigodioxim zu erwarten.



Diese Verbindung ist, wie später gezeigt wird, leicht zugänglich und ihre alkalische Lösung zeigt vollkommen die gleiche Farbe wie man sie bei der Reduktion des Diisonitrosodiindyls (Dehydroindigodioxims) beobachtet.

Die bei der Reduktion der Isonitrosoderivate des Diindyls entstehenden Amine, besonders das Diaminodiindyl sind außerordentlich empfindliche Verbindungen, die sich an der Luft sehr schnell oxydieren; beständiger sind ihre Chlorhydrate, und durch Luft nicht angreifbare Verbindungen erhält man durch Überführung in Acetylderivate oder Urethane.

Die Chlorhydrate, vor allem das des Monoamino-

Digitized by Google

diindyls sind wie diejenigen aller Derivate des Diindyls besonders bei Gegenwart freier Salzsäure in Wasser sehr schwer lösliche Verbindungen. Sie sind gelb gefärbt; das des Diaminodiindyls erscheint allerdings bei Abwesenheit von Reduktionsmitteln, wie Zinnchlorür, durch oberflächliche Oxydation stets grünlich. Auffallenderweise ist die Bindefähigkeit für Salzsäure der beiden Verbindungen die gleiche, nämlich 2 Mol. HCl, trotzdem die eine eine Aminogruppe mehr enthält. Augenscheinlich entspricht im Monoaminodiindylchlorhydrat das eine Mol. Salzsäure der Aminogruppe, das andere den beiden Iminen der Indolreste wie im Diindylchlorhydrat, dagegen ist für letztere im Chlorhydrat des Diaminodiindyls keine Säureaffinität mehr vorhanden.

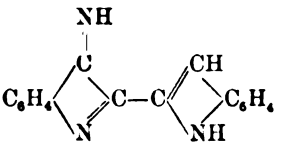
Die Lösungen der Aminodiindyle sowie die ihrer Salze färben sich an der Luft infolge Oxydation mit großer Geschwindigkeit blau. Beim Diaminodiindyl beruht diese Färbung, wie im nächsten Abschnitt ausgeführt wird, auf der Bildung von Indigodiimin unter Verlust zweier Wasserstoffatome. Bei der Oxydation des Monoaminodiindyls durch den Luftsauerstoff gelang es zwar nicht, den die blaue Farbe verursachenden Körper zu isolieren. Man wird sich indessen über seine Natur bestimmte Vorstellungen machen können. Kalb und Bayer[1]) fanden, daß beim Zusammenbringen des gelben Iminophenylindols mit Aminophenylindol eine violette, als Chlorhydrat blaue Verbindung entsteht. Die gleiche Verbindung entsteht auch bei saurer Reduktion ersterer Verbindung und bei der Luftoxydation des Aminophenylindols, während bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd gelbes Iminophenylindol entsteht. Es liegt nahe, die blaue Verbindung als ein chinhydronartiges bzw. merichinoides Vereinigungsprodukt der Komponenten zu erblicken[2]) und in derselben Weise könnte man auch

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2151 (1912).

[2]) Kalb und Bayer fassen allerdings ihre blaue Verbindung als Kondensationsprodukt auf.

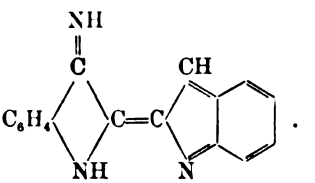
Digitized by Google

das blaue Produkt der Oxydation des Aminodiindyls sich durch Vereinigung dieses mit Iminoindylindol



entstanden denken. Dieser Auffassung würde auch entsprechen, daß man beim Behandeln des Aminodiindyls mit Bleisuperoxyd in Benzollösung eine orangegelbe Lösung erhält, aus der aber in diesem Falle keine einheitliche Verbindung isoliert werden konnte.

Es könnte aber auch, wie beim Isonitrosodiindyl eine orthochinoide Konstitution des Oxydationsproduktes in Betracht kommen. Eine solche Formulierung als Iminoindogenid stellt die Verbindung in direkte Parallele zum Indigodiimin.

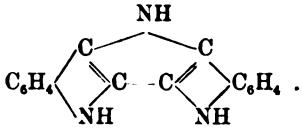


Durch längere Einwirkung von Luft oder auch durch Eisenchlorid in salzsaurer Lösung gelang es nicht, analog der entsprechenden Darstellungsweise des Indigodiimins aus Diaminodiindyl einfachere Oxydationsprodukte zu erhalten. Man erhält schwer lösliche, grüne, amorphe Stoffe, augenscheinlich höhere Kondensations- oder Polymerisationsprodukte.

Von der Reduktion in alkalischer Lösung abweichende Resultate erhält man bei der Reduktion des Monoisonitrosodiindyls mit Zinn und Salzsäure. Auch in diesem Falle entsteht ein äußerst empfindliches Reduktionsprodukt, das für die Analyse in sein Acetylderivat umgewandelt wurde. Es zeigte einen um 2 Atome geringeren Wasserstoffgehalt. Man kann daraus schließen, daß während der Reduktion vermutlich auf der Stufe

Digitized by Google

des Hydroxylaminodiindyls Kondensation mit dem zweiten Indolrest eingetreten ist, und es liegt also hier ein eigentümliches Ringsystem vor, in dem die zwei in α-Stellung verbundenen Benzopyrrolgruppen mit der die β-Kohlenstoffatome verbindenden Iminogruppe einen dritten Pyrrolkern bilden



In ihrem Verhalten bei der Einwirkung von Luft oder anderen oxydierenden Agenzien zeigt die Verbindung weitgehende Ähnlichkeit mit dem Monoaminodiindyl.

Experimentelles.

β-Amino-α,α'-diindyl (Formel IV).

Eine Lösung von 5 g Isonitrosodiindyl in 200 ccm Natronlauge (etwa $^1/_1$ normal) wird auf dem Wasserbade mit einer alkalischen Lösung von 10 g Natriumhydrosulfit in 100 ccm Wasser allmählich versetzt, bis die Lösung sich entfärbt und das entstandene Amin sich als farbloses fein krystallinisches Produkt ausgeschieden hat. Es wird möglichst schnell abgesaugt und die anhaftende Flüssigkeit abgepreßt. Beim Stehen an der Luft färbt sich die Verbindung sehr schnell bräunlichrotviolett, während ihre Lösungen sehr schnell blaue Farbe annehmen. Ein Teil des entstandenen Amins wurde sofort für die Analyse aus Benzol umkrystallisiert, da in dieser Lösung die Verbindung bei Abwesenheit von Wasser gegen Luftsauerstoff relativ unempfindlich ist. Der Rest anhaftender Feuchtigkeit wurde aus der Benzollösung durch festes Kaliumhydroxyd entfernt. Man erhält das Amin so in Form kleiner Prismen, die unter Zersetzung bei 115—119° schmelzen.

0,1391 g gaben 0,3926 CO_2 und 0,0685 H_2O.
0,1178 g „ 0,3384 CO_2 „ 0,0573 H_2O.
0,1457 g „ 20,9 ccm Stickgas bei 18° und 772 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{16}H_{13}N_3$	Gef.	
C	77,70	76,98	78,34
H	5,30	5,51	5,44
N	17,05	17,09	

Es ist löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Benzol.

Für die Überführung in das *Chlorhydrat* wurde die Verbindung gleich nach dem Absaugen mit verdünnter Salzsäure angerieben. Sie nimmt dabei intensiv gelbe Farbe an. Für die Analyse wurde das Chlorhydrat aus Eisessig unter Zusatz von wenig konz. Salzsäure umkrystallisiert. Kanariengelbe mikroskopische Nädelchen.

0,1759 g gaben 0,1583 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{13}N_3(2HCl)$	Gef.
Cl	22,16	22,25

Das Chlorhydrat ist in Wasser bei Gegenwart von Salzsäure sehr schwer löslich.

Mit Essigsäureanhydrid erhält man aus dem Amin ein farbloses, in warmem Alkohol und Benzol lösliches *Acetylderivat*, das eine Acetylgruppe enthält. Es wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält es in kleinen farblosen Täfelchen, die bei 259—260° unter Zersetzung schmelzen.

0,1300 g gaben 0,3407 CO_2 und 0,0766 H_2O.
0,1443 g „ 15,9 ccm Stickgas bei 21,5° u. 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{15}N_3O(C_2H_6O)$	Gef.
C	71,60	71,48
H	6,32	6,59
N	12,54	12,79

0,1596 g gaben Gewichtsabnahme bei 100° 0,0134 g.
Ber. für $^1/_2C_2H_6O$: 6,87; Gef. 6,64.

β,β'-Diamino-α,α'-diindyl (Formel VII).

10 g Diisonitrosodiindyl werden in einer Mischung von 100 ccm Kalilauge (etwa 20 Proz.) und 50 ccm Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade allmählich mit einer alkalischen Lösung von 40 g Natriumhydrosulfit in 200 ccm Wasser versetzt. Die orangegelbe Lösung färbt sich zunächst carmoisinrot, bei weiterem Zusatz

Digitized by Google

von Natriumhydrosulfit scheidet sich das Diamin als ein Brei kleiner grünlicher Nädelchen ab. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit zeigt sich nach kurzer Zeit ein blauer Schein, ähnlich demjenigen einer Indigoküpe. Da die Verbindung gegen den Luftsauerstoff außerordentlich empfindlich ist, wurde die freie Base nicht isoliert, sondern sogleich in ihr *Chlorhydrat* übergeführt. Die rasch ausgewaschene Base wurde mit verdünnter Salzsäure angerieben und das entstandene Chlorhydrat abgesaugt und mit verdünntem Alkohol gewaschen. Man erhält so grünlichgelbe Krystallblättchen (Ausbeute 10,7 g), die zur Analyse aus Wasser umkrystallisiert wurden. Auf Zusatz von Salzsäure zur wäßrigen Lösung erhält man sehr schöne, glänzende Blättchen, die bei vorsichtiger Ausbildung hexagonale Umrisse zeigen.

0,1409 g gaben 0,2637 CO_2 und 0,0694 H_2O.
0,1640 g „ 21,0 ccm Stickgas bei 17° und 752 mm Druck.
0,2044 g „ 0,1551 AgCl.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_4(2HCl, 2\,^1/_4 H_2O)$	Gef.
C 51,13	51,04
H 5,46	5,51
N 14,92	14,89
Cl 18,88	18,76

0,3258 g gaben Gewichtsabnahme nach 8 stündigem Erhitzen im Vakuum auf 100°: 0,0356 g.

Ber. für $2\,^1/_4 H_2O$ 10,79; Gef. 10,93.

Man erhält die Verbindung infolge spurenweiser Oxydation immer mehr oder weniger grünlich gefärbt. Die eigentliche Farbe ist jedoch rein gelb. So erhält man sie bei Zusatz von Zinnchlorür als Zinnchlorürdoppelsalz in schönen gelben Prismen.

Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid erhält man aus dem Diamin ein in allen Lösungsmitteln so gut wie völlig unlösliches hellgraues Acetylderivat. Für die Analyse wurde das *Urethan* dargestellt durch Versetzen einer alkoholischen Lösung des Chlorhydrats mit Chlorkohlensäureäthylester und etwas Pyridin. Es ist im Pyridin löslich und scheidet sich beim Verdünnen mit

Digitized by Google

Alkohol in schönen Nädelchen aus. Die Analyse ergab den Eintritt zweier Carbäthoxylgruppen.

0,1222 g gaben 0,2838 CO_2 und 0,0626 H_2O.
0,1504 g „ 17,5 ccm Stickgas bei 17° und 772 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{22}O_4N_4$	Gef.
C	64,99	63,34
H	5,46	5,68
N	13,79	13,91

Die Verbindung ist außer in Pyridin in fast allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Sie hat keinen Schmelzpunkt.

β,β'-Imino-α,α'-diindyl. (Formel V.)

5 g Monoisonitrosodiindyl werden in 200 ccm Alkohol und 20 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst. Man erhält so eine Lösung des violetten Chlorhydrats dieser Verbindung. Man erhitzt jetzt unter Zugabe von Stanniol auf dem Wasserbade, bis die Lösung orangefarbig geworden ist, filtriert vom ungelösten Zinn und destilliert den Alkohol größtenteils ab. Man verdünnt mit 300 ccm Wasser, worauf sich das entstandene Reaktionsprodukt als im Wasser nahezu unlösliches Doppelsalz abscheidet. Nach dem Absaugen wird in wenig Alkohol gelöst und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Zinn als Sulfid ausgefällt. Der Alkohol wird wieder größtenteils abdestilliert und durch Zusatz von wäßriger Salzsäure das zinnfreie Chlorhydrat in gelben Flocken ausgeschieden. Die Verbindung wird abgesaugt und in Alkohol gelöst. Auf Zusatz von Äther fallen kleine Krystallblättchen eines jetzt farblosen Chlorhydrats. Gegen oxydierende Agenzien zeigt die Verbindung als Chlorhydrat und als freie Base vollkommen das gleiche Verhalten wie das Aminodiindyl. Die Verbindung wurde in Form eines *Monoacetylderivates* analysiert, das sich beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid bildet. Aus Pyridin und Alkohol wurde es in mikroskopischen Prismen erhalten, die sich zum Unterschied vom Acetylaminodiindyl erst oberhalb 350° allmählich zersetzen.

Digitized by Google

0,1591 g gaben 0,4388 CO_2 und 0,0699 H_2O.
0,0870 g „ 11,1 ccm Stickgas bei 21° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{12}N_2O$	Gef.
C	75,23	75,22
H	4,56	4,92
N	14,64	14,77

Indigodiimin und seine Umwandlungsprodukte.

Die Bildungsweise des Indigodiimins aus dem Diaminodiindyl entspricht vollkommen derjenigen des Indigo aus dem Dioxydiindyl oder Indigweiß. Bei Anwendung schwächerer Oxydationsmittel, wie Sauerstoff oder Eisenchlorid, findet glatte Oxydation zum Diimin statt, bei Anwendung stärkerer Oxydationsmittel, wie Chromsäure oder Salpetersäure, wird der zunächst entstehende Farbstoff durch einen Überschuß des Oxydationsmittels zu schwächer gefärbten Verbindungen weiter oxydiert.

Indigodiimin aus Diaminodiindyl ist identisch mit der Verbindung, die man auch aus Indigblau durch Schmelzen mit Chlorzinkammoniak neben dem ihm sehr ähnlichen Indigomonimin erhalten kann.[1]) Im Gegensatz zum Indigblau ist das Indigodiimin eine in den meisten Lösungsmitteln relativ leicht lösliche Verbindung, die man durch Krystallisieren aus Benzol leicht in schön ausgebildeten Krystallen erhalten kann. Ihre Lösungen sind rein blau gefärbt.

Mit Säuren erhält man zum Teil sehr schön krystallisierende salzartige Verbindungen und zwar nicht nur mit Mineralsäuren wie Salzsäure, sondern auch mit Essigsäure. Die Säuren vereinigen sich mit dem Indigodiimin in molekularem Verhältnis. Die Lösungen dieser Verbindungen mit Mineralsäuren sind violett. In konzentrierter Salz- oder Schwefelsäure dürften noch mehr Säuremoleküle herantreten, da man alsdann grüne Lösungen erhält.

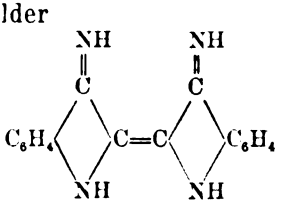
Indigodiimin ist eine recht reaktionsfähige Verbindung, die aber auch im Vergleich mit Indigo recht emp-

[1]) Madelung, Ber. d. d. chem. Ges. 46, 2259 (1913).

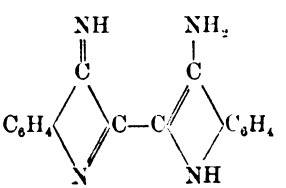
Digitized by Google

findlich ist. Die Lösungen des Diimins verändern sich nämlich nach längerer oder kürzerer Zeit, besonders schnell bei Gegenwart von Spuren von Alkali, und man erhält schmutzig grüne nicht krystallisierbare Produkte, die viel schwerer löslich sind als Indigodiimin, und in denen man vermutlich ein Kondensationsprodukt der Verbindung erblicken muß. Ein ganz ähnliches Produkt entsteht auch beim Erhitzen des Indigodiimins über seinen Zersetzungspunkt (215°), indem Ammoniak abgespalten wird. Diese Produkte entstehen nicht nur bei Gegenwart von Luft, wenn auch zweifellos oxydierende Einflüsse beschleunigend auf die Umwandlung einwirken.

Eine Erklärung für eine solche Bildung höherer Kondensationsprodukte des Indigodiimins dürfte sich vielleicht aus einigen theoretischen Überlegungen über die Konstitution dieser Verbindung ergeben. Wie aus der Bezeichnung Indigodiimin hervorgeht, wurde bisher angenommen, daß die Konstitution des Indigodiimins vollkommen der Baeyerschen Konstitutionsformel des Indigblaus entspreche, sie also statt der beiden Carbonylgruppen zwei Carbiminogruppen enthalte. Das erscheint nun zwar zunächst wahrscheinlich, ist aber keineswegs gewiß. Ein anderes Formelbild ergibt sich, wenn man annimmt, daß nur die eine Hälfte des Diaminodiindyls zum Indolonimin oxydiert werde. Die Verbindung wäre dann als Aminoindylindolonimin zu bezeichnen, und man könnte sie in Parallele stellen mit den chinhydronartigen und merichinoiden Verbindungen. Die Ursache der Farbe wäre dann also die gleiche, wie diejenige, die auch für das erste Oxydationsprodukt des Monoaminodiindyls in Betracht gezogen wurde. Wenn man die beiden Formelbilder



und



Digitized by Google

miteinander vergleicht, wird man sehen, daß hier zwei desmotrope bzw. tautomere Formeln vorliegen, die zueinander etwa in dem Verhältnis stehen, wie Iminoacetessigester und Aminocrotonsäureester. Nun liegen zwar für solche Verbindungen in gelöstem Zustande bis jetzt keine Gleichgewichtsbestimmungen vor, wie für die entsprechenden Vertreter der Keto-Enolreihe; sicher scheint aber zu sein, daß wenigstens in einfacheren Fällen die Form des ungesättigten Amins gegenüber der des Ketimins, besonders im Vergleich mit den bei den keto-enol-tautomeren Verbindungen festgestellten Verhältnissen, die erheblich bevorzugte ist. Jedenfalls wird man aus den neueren Ergebnissen der Untersuchungen über Keto-enol-tautomerie mit großer Wahrscheinlichkeit den Schluß ziehen können, daß auch bei solchen Verbindungen, die als ketimin-amindesmotrope auftreten können, in Lösungen sich ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen einstellen wird. Wenn man hiernach für das Indigodiimin in festem Zustande vorläufig noch keine völlig sichere Konstitutionsformel wird aufstellen können, so scheint doch die Auffassung berechtigt zu sein, daß in gelöstem Zustand beide den obigen Formelbildern entsprechenden Formen vorhanden sind.[1]) Bei Annahme der Existenzfähigkeit einer unsymmetrischen

[1]) Die gleichen Gründe wird man auch für die Annahme zweier desmotroper Formen des Indigblaus heranziehen können. Beim Indigblau ist zweifellos die symmetrische Ketoform die stabilere, doch dürfte das verschiedene Verhalten der beiden Hälften des Indigomolekülś bei der Bildung von Indigomonimim*) und Indigomonoxim**) bei Gegenwart von Alkali oder Ammoniak wohl am leichtesten mit einer Reaktion der unsymmetrischen Enolform zu erklären sein. Auch die Natriumverbindung des Indigo***), die bei Einwirkung von Natronlauge oder von Natriumalkoholat auf Indigo entsteht, möchte ich mit P. Friedländer als Indigoenolnatriumsalz bezw. Wasser- und Alkoholadditionsprodukt dieses ansprechen.

*) Binz und Lange, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1691 (1913). Madelung, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2259 (1913).

) Thiele und Picard Ber. d. d. chem. Ges. **31, 1253 (1898).

***) Binz und Walter, Chem. Ztg. **26**, 248 (1903). P. Friedländer Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1035 (1908).

Digitized by Google

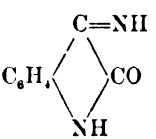
Aminform des Indigodiimins dürften die Bedingungen für die Bildung höherer Kondensationsprodukte bei der gleichzeitigen Anwesenheit von Aminogruppen und reaktionsfähigen Ketiminogruppen vollkommen gegeben sein.

Die Reaktionen des Indigodiimins werden bestimmt durch die leichte Reduzierbarkeit und Oxydierbarkeit der Verbindung und durch die Austauschreaktionen der Ketiminogruppen.

Bei der Reduktion bildet sich leicht das Diaminodiindyl zurück, aus dem es entstanden ist.

Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in Benzollösung erhält man analog der Bildung von Dehydroindigo aus Indigo hier Dehydroindigodiimin. Letzteres ist orangerot und scheint noch mehr als Dehydroindigo die Tendenz zu besitzen, wieder in das stabilere Indigosystem überzugehen. Dagegen dürfte nach vorläufigen Untersuchungen die für den Dehydroindigo charakteristische Anlagerungsfähigkeit für die verschiedensten Stoffe weniger stark ausgeprägt werden. So erhält man bei Zusatz von ätherischer Salzsäure zu einer ätherischen Lösung von Dehydroindigodiimin braungelbe Flocken eines Chlorhydrats, das sich in Berührung mit Wasser momentan zersetzt unter Bildung eines Körpers von der Farbe des Indigodiimins. Bei Einwirkung reduzierender Stoffe wie Jodwasserstoff, Zinnchlorür, schwefliger Säure, Hydrochinon und Phenylhydrazin findet glatte Reduktion zum Indigodiimin statt.

Die wichtigste Reaktion des Indigodiimins, die auf der Reaktionsfähigkeit der Ketiminogruppe beruht, ist die Bildung von Indigo durch Hydrolyse, durch die die Aufgabe der Überführung des Diindyls in den Farbstoff ihre Lösung findet. Diese Hydrolyse entspricht derjenigen des bei der Oxydation des Aminooxindols jedenfalls als Zwischenprodukt entstehenden Imesatins



Digitized by Google

zu Isatin. Während aber diese Verbindung so leicht hydrolysiert wird, daß ihre Bildung bei der Synthese des Isatins aus Oxindol von Baeyer gar nicht beobachtet wurde, ist Indigodiimin relativ beständig gegen verseifende Einflüsse. So löst sich Indigodiimin unverändert in kalter konzentrierter Salzsäure. Es wird indessen leicht hydrolysiert beim Kochen des Chlorhydrats mit Wasser oder durch Eintragen in geschmolzene Oxalsäure.

Eine andere interessante Umsetzung der Ketiminogruppen ist die Bildung des bis jetzt noch nicht bekannten Indigodioxims durch Umsatz mit Hydroxylaminchlorhydrat. Indigodioxim ist eine als Acetat oder Chlorhydrat schön krystallisierende Verbindung, die sich in organischen Lösungsmitteln mit violetter Farbe löst und auch in wäßriger Kalilauge mit carmoisinroter Farbe löslich ist. Letztere Farbe entspricht derjenigen, die vorübergehend bei der Reduktion des Diisonitrosodiindyls beobachtet wird. Mit Salzsäure und Essigsäure gibt das Dioxim wie das Diimin additionelle Verbindungen in molekularen Verhältnissen. Bei der Reduktion des Indigodioxims erhält man Diaminodiindyl.

Experimentelles.

Indigodiimin. (Formel X.)

10 g Diaminodiindylchlorhydrat werden in 300 ccm 96 prozentigen Alkohols aufgenommen und nach Zusatz einer alkoholischen Lösung von etwa 20 g Eisenchlorid einige Minuten auf dem Wasserbade digeriert. Die Lösung färbt sich dunkel violettblau, das Chlorhydrat des Diaminodiindyls geht vollständig in Lösung und es scheiden sich feine Nädelchen des Indigodiimin-Chlorhydrats aus (8 g). Nach dem Erkalten wird abgesaugt. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich aus dem Filtrat noch ein weiterer Anteil des in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Chlorhydrats ab. Verdünnte Lösungen des Chlorhydrats in Alkohol oder Eisessig haben

Digitized by Google

violette Farbe. Es ist in der Kälte in diesen Lösungsmitteln nur schwer löslich. Eine Lösung des Chlorhydrats färbt sich auf Zusatz von Alkali oder Ammoniak rein blau infolge der Bildung der freien Verbindung. Man kann diese jedoch nicht auf solche Weise isolieren, da die Lösung bald schmutzig grüne Farbe annimmt und meist schon nach kurzer Zeit ein schwer lösliches, nicht krystallisierbares Kondensationsprodukt bildet. Es gelingt das Indigodiimin in Freiheit zu setzen, wenn man das Chlorhydrat oder besser noch das zu beschreibende Acetat mit Natriumbicarbonat verreibt und mit trocknem Aceton mehrfach auskocht. Das Aceton wird dann, um Kondensation zu vermeiden, möglichst bald abdestilliert und das zurückbleibende freie Indigodiimin aus Benzol umkrystallisiert. Man erhält die Verbindung in blauen Nädelchen vom Schmelzp. 215°.

0,1219 g gaben 0,3309 CO_2 und 0,0512 H_2O.
0,1564 g „ 28,9 ccm Stickgas bei 20° und 766 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{12}N_4$	Gef.
C	73,81	74,03
H	4,65	4,70
N	21,54	21,70

Die Verbindung ist löslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, sehr wenig löslich in Ligroin.

Das *Chlorhydrat* ist nicht ohne Zersetzung umkrystallisierbar. Zur Analyse wurde es daher aus der alkoholischen Lösung der Base in reinem Zustande durch alkoholische Salzsäure ausgefällt. Glänzende dunkelviolette Nadeln mit 1 Mol. Salzsäure.

0,1393 g gaben 0,3038 CO_2 und 0,0646 H_2O.
0,1830 g „ 0,0801 AgCl.

Ber. für $C_{16}H_{12}N_4(HCl, 1\frac{1}{2}H_2O)$		Gef.
C	59,33	59,27
H	4,98	5,17
Cl	10,83	10,95

Zwecks Überführung in das *Acetat* des Indigodiimins werden 10 g rohes Chlorhydrat oder Sulfat in eine Lösung von 20 g wasserfreiem Natriumacetat in 200 g

Digitized by Google

Eisessig eingetragen. Man erwärmt etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird das Indigodiiminacetat, das in natriumacetathaltigem Eisessig sehr schwer löslich ist, abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Man erhält es in schönen dunkelblauen Krystallnadeln. Man krystallisiert es am besten unter Zusatz von ein wenig Essigsäure aus Aceton um, in dem die Verbindung in der Hitze ziemlich löslich ist, und aus dem sie beim Erkalten wieder ziemlich vollständig in schönen kleinen Prismen mit violetter Oberflächenfarbe auskrystallisiert. Die Verbindung enthält 1 Mol. Essigsäure auf 1 Mol. Indigodiimin. Sie schmilzt bei 175°.

0,1352 g gaben 0,3335 CO_2 und 0,0662 H_2O.
0,1231 g „ 18,1 ccm Stickgas bei 17,5° u. 771 mm Druck

	Ber. für $C_{16}H_{12}N_4(C_2H_4O_2)$	Gef.
C	67,46	67,28
H	5,04	5,15
N	17,50	17,56

Das Acetat des Indigodiimins ist in den meisten organischen Lösungsmitteln wie die freie Verbindung löslich und kann daher in den meisten Reaktionen statt dieser benutzt werden. Die Verbindung ist auch in verdünnter Essigsäure ziemlich löslich.

Das Indigodiimin wird durch Erhitzen mit Eisessig und ein wenig Zinkstaub glatt in ihr Leukoderivat Diaminodiindyl zurückverwandelt, ebenso mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung, wobei man dieses jedoch als zinnhaltiges Doppelsalz erhält.

Dehydroindigodiimin. (Formel VIII.)

Indigodiimin wird mit der zehnfachen Menge Bleisuperoxyd gemischt und mit der 15 fachen Menge Benzol kurze Zeit erwärmt. Die blaue Farbe der Lösung geht in kürzester Zeit in orangegelb über. Die Benzollösung wird dann vom Bleisuperoxyd abfiltriert. Beim Abkühlen der Lösung scheiden sich schöne orangegelbe Nädelchen aus, die direkt analysiert wurden, da sich beim Umkrystallisieren ein Teil zersetzt.

Digitized by Google

0,1330 g gaben 0,3621 CO_2 und 0,0507 H_2O.
0,1209 g „ 22,5 ccm Stickgas bei 19° und 765 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{10}N_4$	Gef.
C	74,38	74,25
H	3,91	4,26
N	21,71	21,59

Die Verbindung schmilzt bei 193° unter Zersetzung. Sie ist leicht löslich in Benzol, Toluol, Aceton, Chloroform, Alkohol, schwer löslich in Äther.

Indigo. (Formel XI.)

2 g Indigodiiminchlorhydrat werden in etwa $1^1/_2$ Liter Wasser suspendiert und etwa 15 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Die Verbindung löst sich teilweise, doch findet noch vor vollständiger Lösung Hydrolyse statt. Der entstehende Indigo schwimmt dann zum Teil in sehr fein verteiltem Zustand auf der Oberfläche. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen zeigt der Körper alle Eigenschaften des Indigblaus, Sublimierbarkeit, Küpenbildung usw. Schneller noch erfolgt die Hydrolyse, wenn man das Chlorhydrat des Indigodiimins in die zehnfache Menge geschmolzener Oxalsäure einträgt. Nach 5 Minuten langem Erhitzen wurde in Wasser aufgenommen und nach dem Absaugen mehrfach mit Wasser ausgekocht. Das in quantitativer Ausbeute erhaltene Produkt ist reines Indigblau.

0,1631 g gaben 14,6 ccm Stickgas bei 17° und 764 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{10}O_2N_2$	Gef.
N	10,69	10,59

Indigodioxim. (Formel IX.)

2 g Indigodiimin werden in 100 ccm Alkohol gelöst und mit 5 g gepulvertem Hydroxylaminchlorhydrat versetzt. Es wird 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Alsbald scheiden sich Krystalle aus, die aber zuerst aus einem Gemisch der Chlorhydrate des Indigodiimins und Indigodioxims bestehen. Nach längerem Erhitzen ist die Umsetzung vollständig. Beim Kühlen mit

Digitized by Google

Eis scheidet sich das Chlorhydrat des Dioxims zum größten Teile aus (0,19 g). Es wird in verdünnter Natronlauge gelöst und vom Ungelösten abfiltriert, dann durch Ansäuern mit verdünnter Essigsäure als *Acetat* ausgefällt. Es scheidet sich in dunkelblauen Flocken aus. Aus Aceton umkrystallisiert erhält man es in braunvioletten Nädelchen vom Schmelzp. 167—168°. Es enthält 1 Mol. Essigsäure.

0,1280 g gaben 0,2875 CO_2 und 0,0552 H_2O.
0,1335 g „ 17,6 ccm Stickgas bei 22° und 762 mm Druck.

Ber. für $C_{16}H_{12}O_2N_4(C_2H_4O_2)$		Gef.
C	61,33	61,26
H	4,58	4,83
N	15,91	16,03

Das freie Dioxim wird man jedenfalls in der Verbindung erblicken können, die beim Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung ausfällt. Sie zeigt im allgemeinen die gleichen Eigenschaften wie das Acetat, konnte aber aus indifferenten Lösungsmitteln nicht krystallinisch erhalten werden. Sie zeigte keinen Schmelzpunkt, sondern wandelte sich beim Erhitzen in eine bei 350° noch nicht geschmolzene und dann in allen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung um.

Das Indigodioxim ist mit violetter Farbe leicht in Alkohol und Aceton löslich; ziemlich schwer in Benzol und Toluol. Das *Chlorhydrat* erhält man in reiner Form bei Zusatz von verdünnter Salzsäure zu einer alkoholischen Lösung des Indigodioximacetats.

0,1804 g gaben 0,0802 AgCl.

Ber. für $C_{16}H_{12}N_4O_2(HCl)$		Gef.
Cl	10,79	10,99

Isonitrosoindol und β-Aminoindol.

Die vollkommene Analogie zwischen Indigweiß, Indigo und Dehydroindigo einerseits, Diaminodiindyl, Indigodiimin und Dehydroindigodiimin andererseits ließ es wünschenswert erscheinen, auch das dem Indoxyl entsprechende β-Aminoindol darzustellen. Es war dann

Digitized by Google

zu vermuten, daß bei seiner Oxydation Indigodiimin entstehen würde, ebenso wie Indigo aus Indoxyl. Diese Vermutung zeigte sich denn auch vollkommen berechtigt.

Der Weg zur Darstellung des β-Aminoindols war vorgezeichnet durch die entsprechende Bildungsweise der Aminoderivate des Diindyls, die dadurch gekennzeichnet sei, daß die Darstellung eines Isonitrosoindols und seine Reduktion zum entsprechenden Amin in alkalischer Lösung erfolgt.

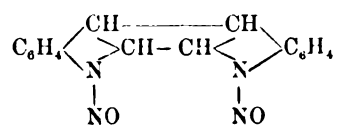
β-Isonitrosoindol (β-Indolonoxim), Zersetzungsp. 170°, ist schon beschrieben worden. Die Verbindung wurde von Angeli und Marchetti durch Behandeln von Indol mit Natriumalkoholat und Amylnitrit nach der eleganten Methode Angelis zur Darstellung von Isonitrosoindolen erhalten.[1]) Angeli und Marchetti halten die von ihnen dargestellte zweifellos als β-Isonitrosoindol anzusprechende Verbindung für identisch mit einer Verbindung von der gleichen Zusammensetzung und annähernd dem gleichen Schmelzpunkt (172°), die schon vor längerer Zeit von Zatti und Ferratini[2]) durch direkte Einwirkung von salpetriger Säure auf Indol erhalten worden war, und die von diesen Forschern als eine nitrosaminartige Verbindung vom doppelten Molekulargewicht des Nitrosoindols beschrieben wurde.[3])

[1]) Atti R. **16** I, 381 (1907).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 2299 (1890).

[3]) Das sogenannte N-Nitrosoindol von Zatti und Ferratini ist vermutlich als Dinitrosodiindol zu bezeichnen. Seine Konstitution wäre also analog derjenigen des Diindols aufzufassen, eine Verbindung, die bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Indol in Äther- oder Benzollösung entsteht *)

Die Konstitution der Verbindung wäre dann vielleicht die folgende:



*) Keller, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 732 (1913). Oddo, Gazz. chim. **43** I, 383 (1913).

Digitized by Google

Das Ergebnis der Reduktion bestätigte nicht die Auffassung der erstgenannten Forscher, da nur das nach ihrem Verfahren dargestellte Nitrosoindol Aminoindol ergab, während man bei der Reduktion der Nitrosoverbindung von Zatti und Ferratini ein wesentlich höher schmelzendes und gegen Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, unempfindliches Reduktionsprodukt erhält.

Das β-Isonitrosoindol dürfte einiges Interesse verdienen durch den Umstand, daß es ein einfaches Derivat des hypothetischen Indolons ist, einer Verbindung, die man vielleicht als Zwischenprodukt der Oxydation des Indoxyls zum Indigblau ansehen kann. Von diesem Gesichtspunkt aus ist es von Bedeutung, daß die besonders charakteristische Eigenschaft der Indolone, additionelle Verbindungen zu liefern, hier noch so weit erhalten ist, als man mit Natriumbisulfit ein sehr schönes Additionsprodukt erhält.

Durch Reduktion der alkalischen Lösung des Isonitrosoindols mit Natriumhydrosulfit oder Ferrosulfat erhält man glatt β-Aminoindol, das aus seiner wäßrigen Lösung in schönen, glänzenden Krystallblättchen erhalten wird, die bei 117° unter Zersetzung schmelzen.

Wie das Indoxyl ist die Verbindung gegen den Sauerstoff der Luft besonders in feuchtem Zustande sehr empfindlich. Beständiger ist das Chlorhydrat. Mit Essigsäureanhydrid wurde ein beständiges Acetylderivat erhalten.

Wenn man eine Lösung des Aminoindols in saurer Lösung mit Eisenchlorid versetzt, so scheidet sich in kurzer Zeit die entsprechende Menge Indigodiimin aus. Dasselbe findet natürlich auch statt, wenn man die vorher durch Ferrosalz reduzierte alkalische Lösung des Isonitrosoindols mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt, da jetzt das vorher bei der Reduktion entstandene Eisenhydroxyd in saurer Lösung wieder als Oxydationsmittel dient.

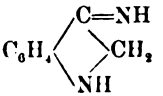
Das so entstandene Indigodiimin kann natürlich

Digitized by Google

auch in Indigo übergeführt werden. Dadurch wird diese recht glatt verlaufende Synthese des Indigblaus aus Indol vollständig.

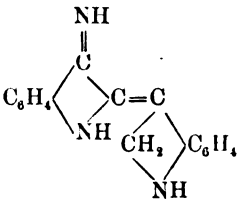
Wenn man eine wäßrig-alkalische Lösung von Aminoindol, am einfachsten die Lösung, die man bei der Reduktion des Isonitrosoindols mit Natriumhydrosulfit erhält, zum Sieden erhitzt, so scheidet sich eine in Wasser unlösliche Substanz in glänzenden Blättern aus, die bei 191° unter Zersetzung schmilzt. Die Verbindung ist durch Kondensation zweier Moleküle des Aminoindols unter Ammoniakaustritt entstanden.

Es liegt nahe, die Bildung dieses Kondensationsproduktes mit derjenigen der sogenannten Indogenide aus Indoxyl und Aldehyden oder Ketonen zu vergleichen. Ob für eine derartige Kondensation das Auftreten des Aminoindols in einer dem Pseudoindoxyl entsprechenden Ketiminform

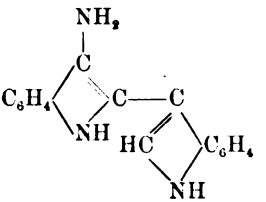


angenommen werden muß, sei dahingestellt, nachdem K. H. Meyer[1]) gezeigt hat, daß auch bei der Kondensation von Ketonen und Aldehyden die Enolform die reaktionsfähige ist.

Von den zwei in Betracht kommenden desmotropen Formeln des Kondensationsproduktes



und



bringt die erstere eine indogenidartige Struktur zum Ausdruck. Für die freie Verbindung kann aber jedenfalls nur die zweite Aminformel in Betracht gezogen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2843 (1912).

Digitized by Google

werden, da die erste einer gefärbten Verbindung entsprechen würde. Vielleicht entsprechen die orangegelben Salze der Verbindung der ersteren Formel.

Die Verbindung ist isomer mit dem früher beschriebenen Reduktionsprodukt des Isonitrosodiindyls. Wenn diese Verbindung ein Derivat des α,α'-Diindyls ist, der Muttersubstanz des Indigo, so leitet sich die neue Verbindung vom α,β'-Diindyl ab, der Muttersubstanz des Indirubins.

Die Verbindung ist denn auch in ihren Eigenschaften dem früher beschriebenen Monoaminodiindyl äußerst ähnlich. Sie ist gegen die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft ebenso empfindlich. Als erstes Oxydationsprodukt entsteht eine in Lösungsmitteln mit blauer Farbe lösliche Verbindung. Mit Salzsäure erhält man ein in Wasser sehr schwer lösliches Chlorhydrat. Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein beständiges Monoacetylderivat.

Experimentelles.

β-Isonitrosoindol (Indolonoxim). (Formel XIII.)

Man trägt 10 g Indol in eine Lösung von Natriumalkoholat aus 2,4 g Natrium und 30 g absolutem Alkohol ein, fügt unter Kühlung 10 g frisch destilliertes Amylnitrit zu, und läßt im Eisschrank über Nacht stehen. Dann wird mit 200 ccm Wasser verdünnt und der entstandene Amylalkohol durch Ausschütteln mit Äther entfernt. Man erhält so eine orangegelbe Lösung von Isonitrosoindolnatrium. Das entstandene Isonitrosoindol fällt bei vorsichtigem Neutralisieren mit verdünnter Essigsäure als gelbes Pulver aus. Durch Erwärmen mit Essigester werden Verunreinigungen entfernt. Ausbeute 11,5 g. Die Verbindung zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den von Angeli und Marchetti angegebenen Zersetzungsp. 170°. Sie ist in allen üblichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

Digitized by Google

Isonitrosoindol-Natriumbisulfit.

In die wäßrige Lösung von Isonitrosoindolnatrium, die entsprechend obiger Vorschrift enthalten wird, wird nach Entfernen des Amylalkohols gasförmige schweflige Säure eingeleitet. Die Bisulfitverbindung scheidet sich in glänzenden, gelblichen Blättchen aus. Sie wird abgesaugt und mit einer Mischung von Alkohol und Wasser gewaschen. Die Verbindung ist in Wasser leicht mit gelblicher Farbe löslich.

0,1944 g gaben 0,2599 CO_2 und 0,0544 H_2O.
0,1942 g „ 0,2760 CO_2 „ 0,0560 H_2O.
0,1574 g „ 15,2 ccm Stickgas bei 22° und 761 mm Druck.
0,2450 g „ 0,0698 Na_2SO_4.
0,1748 g „ 0,1624 $BaSO_4$.

Ber. für $C_8H_6N_2O(NaHSO_3)$		Gef.	
C	38,38	37,31	38,76
H	2,82	3,11	3,22
N	11,21	11,19	
Na	9,19	9,22	
S	12,82	12,77	

β-Aminoindol. (Formel XIV.)

Auch für die Darstellung des β-Aminoindols ist es nicht nötig, das Isonitrosoindol in Substanz zu isolieren. Man versetzt die nach obiger Vorschrift erhaltene wäßrige Lösung von Isonitrosoindolnatrium auf dem Wasserbade allmählich mit einer gesättigten alkalischen Lösung von Natriumhydrosulfit in der 4—5fachen Menge des angewandten Indols, bis die ursprünglich orangegelbe Lösung farblos geworden ist. Zur Entfernung geringer Verunreinigungen wird durch Tierkohle filtriert. Bei Eiskälte krystallisiert dann die Hauptmenge des entstandenen β-Aminoindols in Form glänzender Blättchen aus, die möglichst schnell abgesaugt, gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Die Verbindung schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 117°, unter Zersetzung. Sie ist besonders im feuchten Zustand sehr empfindlich und färbt sich an der Luft dunkel. Sie wurde in Form ihres

Digitized by Google

beständigeren salzsauren Salzes analysiert, das aus seiner Lösung in Wasser auf Zusatz starker Salzsäure in Form gelblicher Blättchen ausfällt.

0,1648 g gaben 0,3437 CO_2 und 0,0760 H_2O.
0,1500 g „ 21,6 ccm Stickgas bei 22° und 756 mm Druck.
0,1912 g „ 0,1632 AgCl.

	Ber. für $C_8H_8N_2(HCl)$	Gef.
C	56,96	56,88
H	5,38	5,16
N	16,72	16,58
Cl	21,04	21,12

Bei Zusatz von Essigsäureanhydrid zu einer wäßrigen Lösung des Aminoindols fällt ein *Monoacetylderivat* aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man kleine Täfelchen, die bei 162—163° unter Zersetzen schmelzen.

0,1390 g gaben 0,3516 CO_2 und 0,0740 H_2O.
0,1507 g gaben 21,2 ccm Stickgas bei 21° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O$	Gef.
C	68,93	68,99
H	5,79	5,95
N	16,10	16,31

Indigodiimin. (Formel X.)

Man extrahiert die nach obiger Vorschrift erhaltene Lösung von Aminoindol mit Äther, dem seinerseits das Aminoindol durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure entzogen wird. Die salzsaure Lösung von Aminoindol wird dann mit überschüssiger Eisenchloridlösung versetzt. Das Indigodiimin scheidet sich in kurzer Zeit quantitativ als Chlorhydrat ab.

Noch einfacher, aber nicht immer ganz zuverlässig ist folgendes Verfahren:

Eine Lösung von Isonitrosoindolnatrium aus 10 g Indol wird durch Zusatz von Natronlauge stark alkalisch gemacht und bei etwa 70—80° unter Rühren mit einer Lösung von 80° Ferrosulfat versetzt. Durch das entstehende Ferrohydroxyd wird das Isonitrosoindol zum Aminoindol reduziert, während ersteres in die Ferriform

Digitized by Google

übergeht. Nach etwa einer Stunde wird mit überschüssiger Salzsäure angesäuert. Das Eisenhydroxyd geht in Lösung, während gleichzeitig Indigodiiminsalz sich als dicker Brei ausscheidet. Es wird abgesaugt, abgepreßt und durch Eisessig und Natriumacetat in der früher angegebenen Weise in das Acetat des Indigodiimins übergeführt. Ausbeute: 9 g. Die Verbindung entspricht in allen ihren Eigenschaften völlig der bei der Oxydation des Diaminodiindyls entstehenden Verbindung, ebenso das freie Diimin. Letzteres wurde analysiert.

0,1335 g gaben 25 ccm Stickgas bei 22° und 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{12}N_4$	Gef.
N	21,54	21,70

β-Amino-α,β'-diindyl. (Formel XV.)

Die bei der Reduktion des Isonitrosodiindyls mit Natriumhydrosulfit entstehende Lösung wird 10 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Alsbald scheiden sich Blättchen des Kondensationsproduktes aus. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Verbindung ist außerordentlich luftempfindlich und es gelang nicht, sie durch Umkrystallisieren weiter zu reinigen. Sie wurde daher als Rohprodukt analysiert.

0,1243 g gaben 0,3504 CO_2 und 0,0606 H_2O.
0,1234 g „ 0,3499 CO_2 „ 0,0552 H_2O.
0,1451 g „ 21,55 ccm Stickgas bei 18° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{13}N_3$	Gef.	
C	77,73	76,88	77,33
H	5,26	5,38	5,01
N	17,00	16,98	—

Die Verbindung ist in Äther schwer, in Chloroform und Alkohol etwas leichter löslich. Ihre Lösungen färben sich an der Luft zuerst blau, dann schmutziggrün. Sie löst sich in Eisessig mit orangegelber Farbe. Ebenso sind die Salze der Mineralsäuren orangegelb gefärbt. Das Chlorhydrat ist in Wasser sehr schwer löslich. Durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zu einer alkoholischen

Digitized by Google

Lösung des Chlorhydrats erhält man kleine orangegelbe Prismen, die wegen ihrer Empfindlichkeit ebenfalls nicht umkrystallisiert werden konnten.

0,1820 g gaben 0,0888 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{13}N_3$(HCl)	Gef.
Cl	12,52	12,07

Durch Eintragen der Verbindung in Essigsäureanhydrid entsteht ein beständiges *Monoacetylderivat*, das aus Alkohol in farblosen Täfelchen vom Zersetzungspunkt 244 – 245° erhalten wurde.

0,1465 g gaben 0,4013 CO_2 und 0,0712 H_2O.
0,1520 g „ 19,1 ccm Stickgas bei 19,5° u. 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{15}N_3O$	Gef.
C	74,70	74,71
H	5,23	5,44
N	14,54	14,64

Den Herren Dr. F. Gerlach und Dr. M. Tenzer sowie Frl. Dr. N. Jukel sage ich für die bei einzelnen Teilen der Arbeit geleistete Hilfe meinen besten Dank.

Über eine neue Methode zur Darstellung cyclischer Ketone I[1]);

von *Alfred Schaarschmidt.*

[Mitteilungen aus dem Laboratoire Haller, Sorbonne, Paris und dem Technisch-chemischen Institut der Königl. Techn. Hochschule, Charlottenburg.]

(Eingegangen am 24. März 1914.)

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung, mit welchem Erfolge sich geeignete aromatische

[1]) s. a. D. R. P. 269800 (Schaarschmidt).

Digitized by Google

Cyanverbindungen durch Behandlung mit verseifenden, bzw. kondensierenden Mitteln zum Aufbau von hochmolekularen Ringketonen verwenden lassen würden ohne Isolierung von Zwischenprodukten wie Säureamiden und Carbonsäuren. Die in dieser Richtung zunächst auf die Darstellung von Anthrachinonacridonderivaten zielenden Versuche haben überraschend günstige Resultate ergeben, sowohl bei der Synthese der hier als Ausgangsmaterial benötigten o-Cyandiphenylaminderivate, als auch bei der Kondensation der letzteren zu den Acridonabkömmlingen, die sich aus den ersteren sehr leicht und ohne Bildung von Nebenprodukten bilden. Auf diesem Wege wurde die Synthese von hochmolekularen Anthrachinonderivaten möglich, die nach den bisherigen Methoden überhaupt nicht, oder z. T. nur auf schwierigen Umwegen erhältlich waren.

Die neue Methode hat sich mit gleich gutem Erfolge auch auf die Darstellung von hochmolekularen Thioxanthonderivaten übertragen lassen, und es unterliegt keinem Zweifel, daß sie sich auch zur Darstellung weiterer, ähnlich konstituierter Komplexe verwenden lassen wird, in welchen an Stelle des Restes -NH- oder -S- andere Radikale enthalten sind.

Die glatte Durchführbarkeit der Reaktion ist um so bemerkenswerter, als sich in der Literatur keine Angabe über eine derartige Verwendung von Cyaniden vorfindet.

A. Über Anthrachinonacridone.

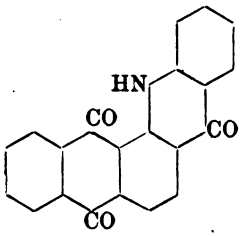
1. Allgemeiner Teil.

Bekanntlich bezeichnet man mit dem Namen Anthrachinonacridone eine Klasse von Körpern, die man sich vom einfachen Acridon durch Verschmelzung desselben mit einem oder zwei Anthrachinonresten schematisch abgeleitet denken kann.

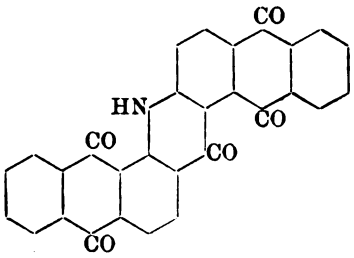
Dies zeigen folgende Beispiele:

Digitized by Google

I



II



Man hat es also hier mit ausgesprochenen Anthrachinonderivaten zu tun und zwar mit Phenyl- bzw. Anthrachinonylamino-anthrachinonen. Es sind dies intensiv gefärbte Körper, ihre Küpen jedoch besitzen keine, bzw. wenig Affinität zur Pflanzenfaser. Mit der Bildung des neuen Ringes nun werden sie zu ausgesprochenen Küpenfarbstoffen, wobei gleich darauf hingewiesen werden soll, daß hier das Auftreten der Affinität der Leukokörper zur Pflanzenfaser nicht so sehr von der Ringbildung an sich, als vielmehr von der dadurch ermöglichten Wechselwirkung zwischen der CO- und NH-Gruppe des Acridonringes abhängig zu sein scheint. Für diese Annahme spricht die bekannte Tatsache, daß färberisch vollkommen indifferente Aminoanthrachinone durch Benzoylierung, ja schon durch Acetylierung Küpenfarbstoffcharakter erhalten.[1])

Ehe nun zur Besprechung der neuen Methode geschritten wird, möge eine kurze Betrachtung der bisher bekanntgewordenen Darstellungsweisen dieser Körperklasse vorausgeschickt werden, einschließlich der erst in neuester Zeit bekanntgewordenen Verfahren, die noch nicht bekannt waren, als die in dieser Arbeit angestellten Versuche bereits beendet waren.

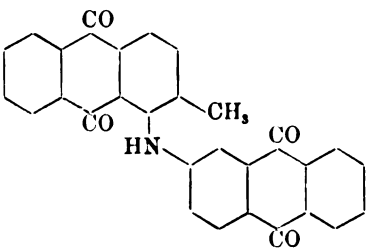
Das erste Acridon der Anthrachinonreihe (Formel II) ist von der Badischen Anilin- und Sodafabrik dargestellt worden und zwar durch oxydierende Kalischmelze des Kondensationsproduktes aus 1-Amino-2-methylanthra-

[1]) Vgl. D. R.-P. 213473 und 226940.

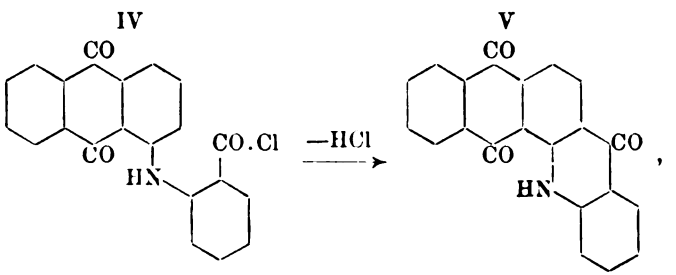
Digitized by Google

chinon und 2-Halogenanthrachinon (Formel III).[1]) Dieses Acridonderivat (Formel II), welches ein kräftiger, rotorange färbender Küpenfarbstoff ist, dürfte dann den Anstoß zu einer Reihe von Synthesen gegeben haben, bei denen die Darstellungsmethode der einfachen Acridonderivate auf die Anthrachinonreihe übertragen worden ist.

III



Auf diese Weise erhält man aus Halogenanthrachinonen und Anthranilsäure[2]) über das Chlorid (Formel IV) das 1-2-Anthrachinonacridon (Formel V)



aus Dihalogenanthrachinonen und 2 Mol. Anthranilsäure die entsprechenden Anthrachinondiacridone[3]) (Formel VI).

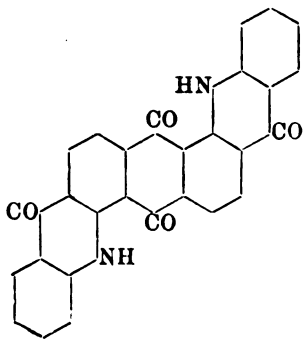
[1]) D. R.-P. 192436; vergl. auch die Überführung der o-Tolylnaphtylamine in *Naphtacridine* durch Oxydation mit Schwefel oder Bleioxyd (Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2923.)

[2]) Ullmann: D. R.-P. 221853; diese Annalen **380**, 336 (1911); ebenda **381**, 1 (1911); Fr. P. 408489; Engl. P. 12653 (1909); Amerik. P. 961047, 961048, 993915.

[3]) B. A. S. F.: D. R.-P. 234997; s. a. Ullmann, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3133 (1911); s. a. Fr. P. 408787 u. Zusätze; Bayer, P. A. F. 32614; B. A. S. F. D. R.-P. 240002. Acridone aus Halogendianthrachinonylen und Anthranilsäure s. dazu Fr. P. 424814; E. P. 15649 (1911).

Digitized by Google

VI



Auch aus Aminoanthrachinonen bezw. Aminoleukoanthrachinonen und o-Halogenbenzoesäuren, bezw. deren Estern sind entsprechende Anthrachinonacridone erhalten worden.[1]) Die so erhaltenen Ester der Anthrachinonylanthranilsäure kann man auch direkt in die entsprechenden Acridone überführen durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak.[2])

Man hat nun auch umgekehrt aus o-Halogenanthrachinoncarbonsäuren oder deren Estern und Anilinen oder Naphtylaminen zahlreiche Anthrachinonacridone dargestellt, indem man die entsprechenden Säurechloride in indifferenten Lösungsmitteln erhitzt (Formel VII)[3]) und dadurch unter Salzsäureentwicklung den Acridonringschluß herbeiführt, oder man kann die Acetylderivate der Anilidoanthrachinoncarbonsäuren für sich erhitzen, wobei unter Abspaltung von Essigsäure und Umlagerung ebenfalls die Acridone entstehen. (Formel VIII).[4])

---

[1]) Höchster Farbwerke D. R.-P. 240327; 243586; Fr. P. 422956; A. P. 998772; P. A. F. 30316 u. Zus. P. 254475.

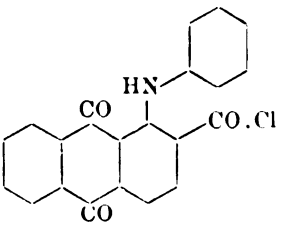
[2]) B. A. S. F. D. R.-P. 246966, Zus. zu 234977.

[3]) B. A. S. F. D. R.-P 237236, 237237; Fr. P. 425859; D. R.-P.. 247411, 267211; Amerik. P. 1002066, 1010930, 1011068 (Lüttringhaus u. B. A. S. F.), s. a. die kürzlich erschienene P. A.: B. 68834 (B. A. S. F.), nach deren Verfahren unter Verwendung von Benzanthron-o-halogencarbonsäuren analoge Benzanthronacridone dargestellt werden.

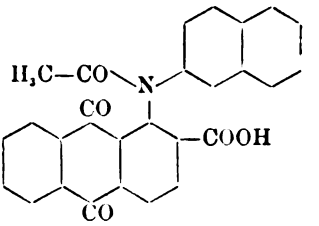
[4]) B. A. S. F. D. R.-P. 248170.

Digitized by Google

VII



VIII



Versucht man nun die o-Halogencarbonsäuren der Anthrachinonreihe mit Aminoanthrachinonen zu kondensieren, um auf diese Weise zu Dianthrachinonacridonen zu gelangen (Formel II), so findet man, daß sich der größte Teil der Carbonsäure unter Abspaltung von Kohlensäure zersetzt, und man erhält als Hauptprodukt die bekannten Dianthrachinonylamine.[1]) Zur Vermeidung dieser Abspaltung von Kohlendioxyd sind bis jetzt zwei Auswege gefunden worden. Entweder kondensiert man die Ester der o-Halogenanthrachinoncarbonsäuren mit Aminoanthrachinonen[2]) oder man kondensiert o-Halogenanthrachinoncarbonsäuren in wäßriger Lösung mit Amidobenzoyl-o-benzoesäuren und führt die so erhaltenen Kondensationsprodukte (Formel IX) unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser in die Dianthrachinonacridone über nach folgendem Beispiele:[3])*)

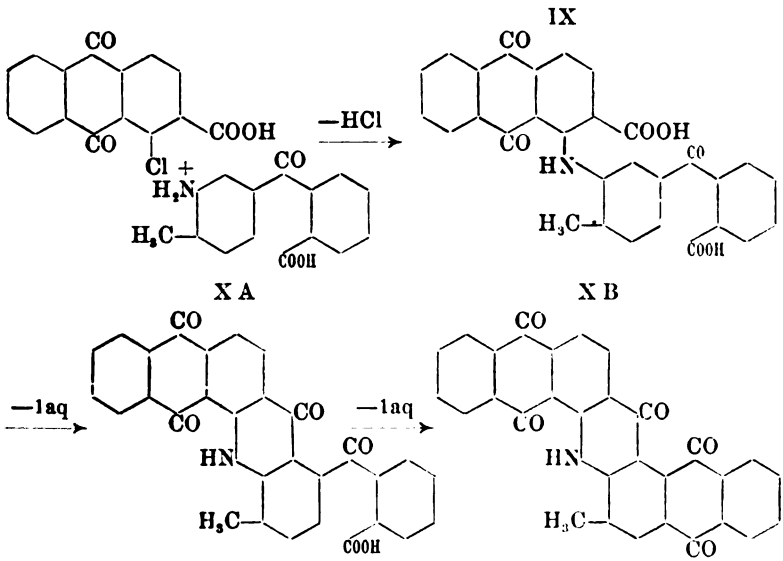
[1]) Diese Beobachtung wird bestätigt durch eine Angabe in der Diss. von van der Schalk: Darmstadt 1911, Über Anthrachinon-α-carbonsäure.

[2]) B. A. S. F. D. R.-P. 256344.

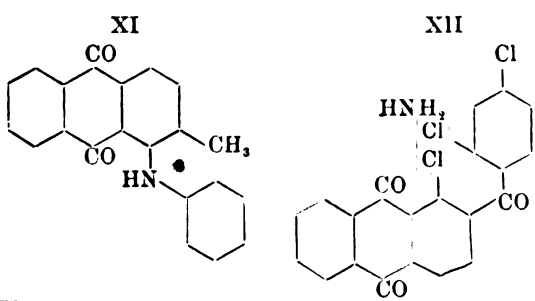
[3]) B. A. S. F. D. R.-P. 237546; Amerik. P. 1067046; s. a. P. A. B. 68864, worin unter Verwendung von Benzanthron-o-halogencarbonsäuren Benzanthronacridone dargestellt werden.

*) Inzwischen ist eine Patentanmeldung von Bayer, F. 35416, erschienen, wonach durch Verwendung von Erdalkalicarbonaten oder -oxyden als säurebindenden Mitteln bei der Kondensation der o-Halogenanthrachinoncarbonsäuren die Abspaltung von CO_2 verhindert wird, und die Dianthrachinonimincarbonsäuren gebildet werden.

Digitized by Google



In einer gewissen Analogie zu der eingangs erwähnten Synthese des Dianthrachinonacridons (Formel II) steht die erst vor kurzem bekannt gewordene Darstellung von Monoanthrachinonacridonen aus Phenylamino-2-methylanthrachinon (Formel XI) durch Halogenierung.[1]) Ebenfalls Monoanthrachinonacridone liefert 1-Halogen-2-(2′,4′)-dichlorbenzoyl-anthrachinon (Formel XII) durch Einwirkung von p-Toluolsulfamid:[2])



[1]) B. A. S. F. P. A. B. 70280 und Zus. Anm. B. 70776, wo das somere 1-o-Toluidoanthrachinon als Ausgangsmaterial benutzt wird.

[2]) B. A. S. F. P. A. B. 70552.

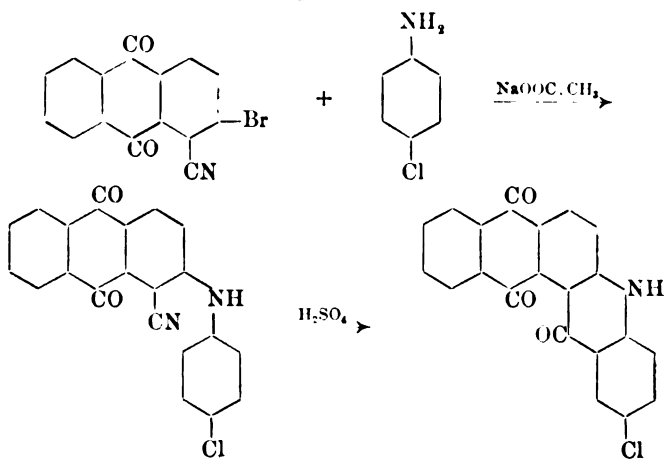
Digitized by Google

Die neue Methode

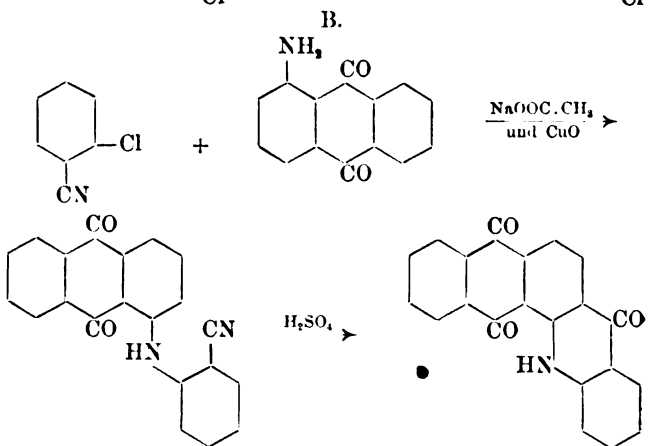
nun geht von o-Halogenbenzo- oder -anthrachinonnitrilen aus, die mit Aminen zu o-Cyan-iminen kondensiert werden.

Diese letzteren führt man durch Weiterkondensation in Acridone über, wie die folgenden drei typischen Beispiele zeigen:

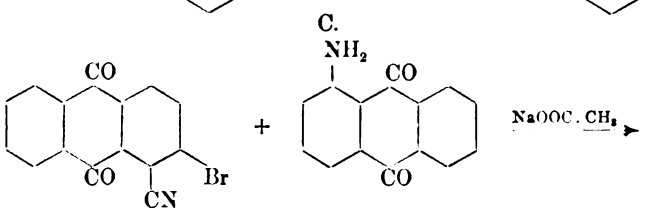
XIII A.



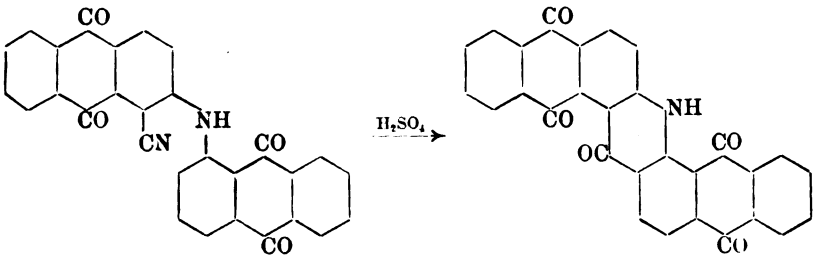
B.



C.

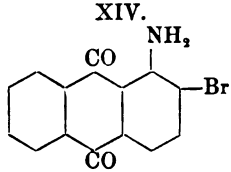


Digitized by Google



Das hier verwendete 1-Cyan-2-bromanthrachinon (Formel XIII) wurde nach Sandmeyer aus dem 1-Amino-2-brom-anthrachinon (Formel XIV) hergestellt, das ein-

XIV.



mal das am leichtesten zugängliche o-Aminohalogenanthrachinon vorstellt und dann wegen der α-Stellung seiner Aminogruppe die besten Aussichten für einen glatten Ersatz derselben durch Cyan nach Sandmeyer bot, da bekanntlich diese Reaktion in der Antrachinonreihe nur bei den α-Derivaten gute Ausbeuten liefert. Dies wurde auch hier bestätigt, denn bei der Darstellung von 1-Chlor-2-cyananthrachinon aus dem 1-Chlor-2-aminoanthrachinon erhielt ich zu geringe Ausbeuten an Nitril, so daß auf Reindarstellung dieser Verbindung und Verwendung zu vorliegendem Zwecke vorläufig verzichtet wurde. Vor dem noch unbekannten 1-Amido-2-chloranthrachinon wurde dem entsprechenden Bromid auch deshalb der Vorzug gegeben, weil nach eigenen Versuchen auch in der Anthrachinonreihe Bromderivate reaktionsfähiger sind als die Chlorderivate.[1]) Dieser Umstand war um so willkommener, als es sich hier um β-ständiges Halogen

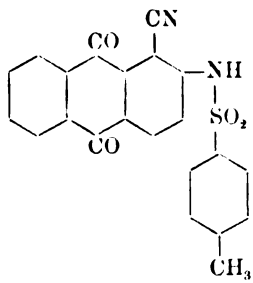
[1]) Vgl. auch diese Annalen **380**, 339 (1911), wo Ullmann durch Einwirkung von Anthranilsäure auf 2-Bromanthrachinon quantitative Umsetzung erzielte, während 2-Chloranthrachinon unter den gleichen Bedingungen nicht reagierte.

Digitized by Google

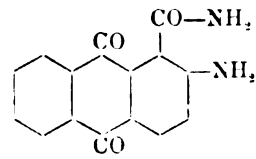
handelt, das als solches in der Anthrachinonreihe eine bedeutend geringere Beweglichkeit besitzt als das entsprechende α-Derivat. Die Erwartungen wurden aber weit übertroffen. Es wurde nämlich gefunden, daß das in o-Stellung zur Gruppe CN befindliche Brom eine in der Anthrachinonreihe noch nicht beobachtete Reaktionsfähigkeit zeigt, besonders Aminoanthrachinonen gegenüber.

Bei der Umsetzung in wäßriger oder alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge *Ammoniak* (2 Mol.) oder mit 1 Mol. Ammoniak in Gegenwart von $^1/_2$ Mol. Pottasche wird scheinbar ein Teil des Cyanids verseift. Die Ausbeute an 1-Cyan-2-aminoanthrachinon läßt daher zu wünschen übrig. Versucht man mittelst p-Toluolsulfamid über das 1-Cyan-p-toluolsulfaminoanthrachinon (Formel XV) und Verseifung des letzteren zum Amin zu gelangen, so tritt bei Abspaltung des Säurerestes gleichzeitig Verseifung der Nitrilgruppe zum Säureamid ein, und man erhält das 2-Aminoanthrachinon-1-carbonsäureamid (Formel XVI). Man kann diesen Übergang an der

XV.



XVI.



Küpenfärbung der entstehenden Produkte verfolgen. Bei unveränderter Nitrilgruppe ist die Küpe blau, deshalb zeigt auch das p-Toluolsulfamino-2-anthrachinon-1-nitril noch eine blaue Küpe, während die des Säureamides

Sehr glatte Umsetzung zum 1-Cyan-2-methylaminoanthrachinon erfolgt beim Erhitzen des 1-Cyan-2-bromanthrachinons mit 1 Mol. *Methylamin* und 1 Mol. Pottasche in Amylalkohol bei 180—200°.

Digitized by Google

Ebenso leicht setzt sich das 1-Cyan-2-bromanthrachinon mit *Anilinen* in Alkohol bei 190° um.

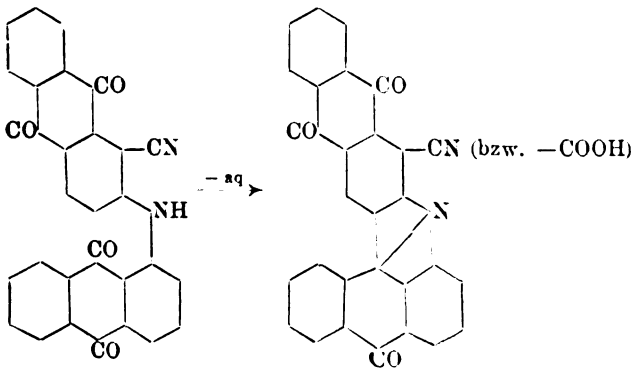
Mit größter Leichtigkeit jedoch reagiert das Bromid mit *Aminoanthrachinonen* und Derivaten (wie Aminoanthrapyridonen und -benzanthronen) unter den üblichen Bedingungen in Nitrobenzol. Es tritt außerordentlich rasch quantitative Umsetzung ein und zwar, was besonders bemerkenswert ist, ohne Zusatz eines Katalysators wie Kupfer oder dessen Salze, während bei der Darstellung einfacher Dianthrachinonimine aus Halogenanthrachinonen und Aminoanthrachinonen mehrstündiges Kochen und die Gegenwart von Katalysatoren nötig ist.

Vergleichsweise wurde o-Chlorbenzonitril mit Aminoanthrachinon in analoger Weise gekuppelt. Die Kondensation verläuft bei weitem langsamer und unvollständiger und auch nur in Gegenwart geringer Mengen eines Katalysators wie Kupferoxyd.

Einfache Acridone wurden aus Nitrilen noch nicht dargestellt, weil die üblichen Methoden hier leicht zum Ziele führen, jedoch dürften in speziellen Fällen auch hier die Nitrile dieselben guten Dienste leisten, wie bei der Darstellung der Anthrachinonacridone.

Als *Kondensationsmittel* kam zunächst schon wegen der geringen Löslichkeit der o-Cyanamine konz. Schwefelsäure in Betracht. Bei den einen 1-Aminoanthrachinon-

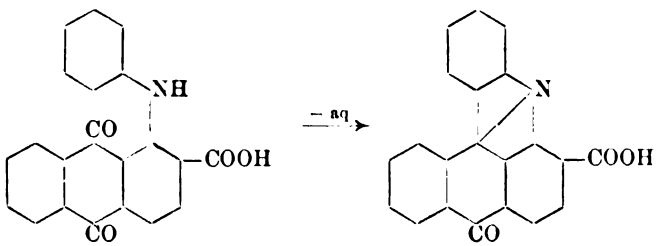
XVII.



Digitized by Google

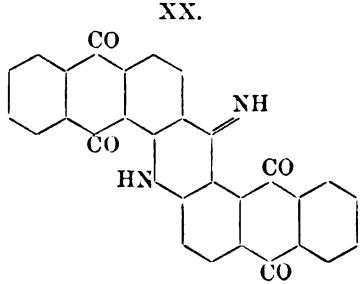
rest enthaltenden Iminen nun war zu befürchten, daß sie sich zu Acridinderivaten kondensieren würden wie Formel XVII zeigt.[1]) Dies war deshalb leicht möglich, weil die Acridinkondensation bei weit niedrigeren Temperaturen vor sich geht, als die Verseifung der einfachen Anthrachinonnitrile. Die Bedingungen für die Acridinkondensation waren auch noch *nach* der Verseifung der Cyangruppe gegeben. Daß diese Annahme berechtigt war, beweist ein vor kurzem veröffentlichtes Patent[2]), nach dem tatsächlich Anthrachinonacridincarbonsäuren neben den Acridonen sich bilden. (Formeln XVIII und XIX.)

XVIII. XIX.



Die Acridonkondensation verläuft demgegenüber bei den o-Cyandianthrachinoniminen außerordentlich glatt, sogar schon bei Wasserbadtemperatur. Verseifungsprodukte waren neben den Acridonen nicht zu fassen, auch bei in dieser Richtung angestellten Versuchen. Es ist deshalb die Annahme berechtigt, daß anstatt der

XX.



[1]) S. dazu das D. R.-P. Nr. 126444 (Bayer). Friedländer u. Schick, Journ. f. Farb. u. Text.-Chem. 2, 429; D. R.-P. Nr. 239544 (Bayer).

[2]) D. R.-P. Nr. 262469 (Bayer).

Digitized by Google

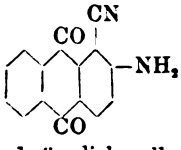
freien Carbonylverbindung zunächst als Zwischenprodukt ein Iminoacridon (Formel XX) entsteht, welches unter den gegebenen Bedingungen sofort in Acridon und Ammoniak zerfällt.

Dafür sprechen auch sterische Gründe, welche die Ringbildung begünstigen, die Verseifung dagegen behindern. Die Kondensation ist an dem sie begleitenden Farbenumschlag leicht zu verfolgen. Die Cyan-imine bilden nämlich mit Schwefelsäure intensiv blau bis violett gefärbte Lösungen, während die Acridone sich mit brauner bis roter Farbe lösen. Kondensiert man z. B. das Cyanimin aus 1-Cyan-2-bromanthrachinon und 1-Aminoanthrachinon (s. Formeln XIII C.) bei niederer Temperatur auf dem Wasserbade, so färbt sich die intensiv blaue Lösung zunächst grün ehe sie braun (Acridon) wird. Ein Zwischenprodukt ließ sich jedoch nicht isolieren, so daß dahingestellt bleibt, ob die grüne Farbe der Lösung durch das mutmaßliche Zwischenprodukt (Formel XX) verursacht wird, oder die Mischfarbe von unverändertem Cyanid und bereits gebildetem Acridon vorstellt.

Die aus o-Chlorbenzonitril und Aminoanthrachinonen dargestellten o-Cyanphenylaminoanthrachinone gehen beim Erhitzen mit 95 prozentiger Schwefelsäure in die einfachen Anthrachinonacridone (Formel I) über, wobei man zu langes Erhitzen vermeidet, um die Bildung von Sulfosäuren zurückzudrängen.

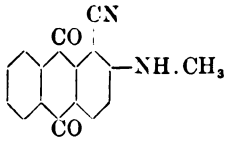
Es wurden folgende Cyanide und entsprechende Acridonderivate dargestellt:

XXI.



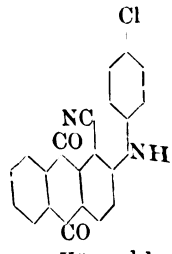
bräunlich gelb
Küpe: blau

XXII.



orangebraun
Küpe: blau

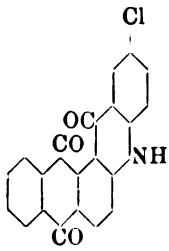
XXIII.



braunrot, Küpe: blau

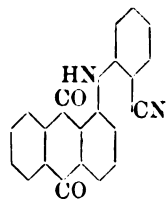
Digitized by Google

XXIV.



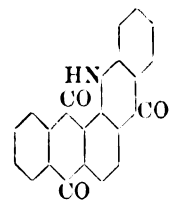
orange
Küpe: rot

XXV.



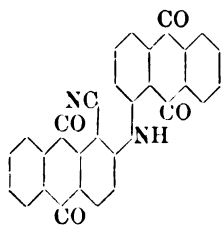
violettrot
Küpe: violettrot

XXVI.



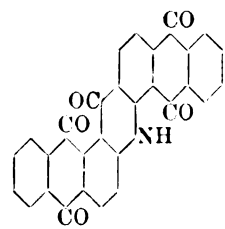
violettrot
Küpe: violettblau

XXVII.



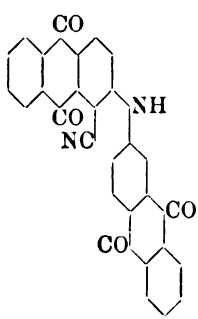
bräunlichorange
Küpe: rotbraun

XXVIII.



rotorange
Küpe: blauviolett

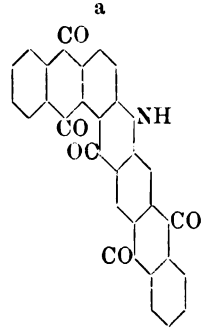
XXIX.



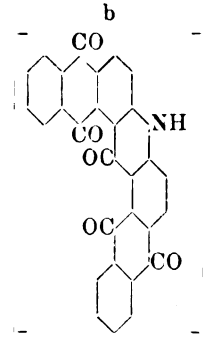
hell gelbbraun
Küpe: rot

XXX.

a



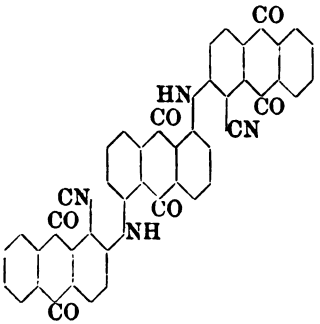
b



braungelb
Küpe: rot

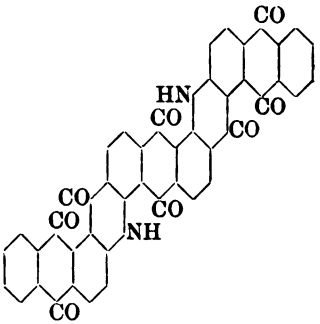
Digitized by Google

XXXI.



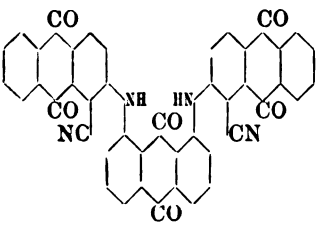
rot, Küpe: oliv

XXXII.



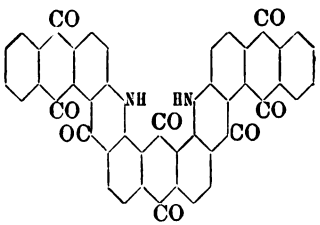
rotbraun, Küpe: violettblau

XXXIII.



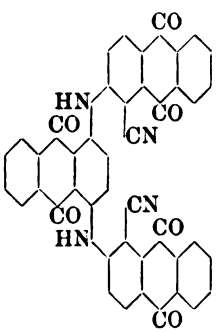
rotbraun, Küpe: oliv

XXXIV.



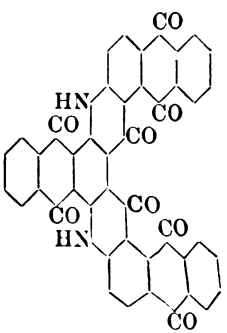
rotbraun, Küpe: violettblau

XXXV.



violettblau, Küpe: violett

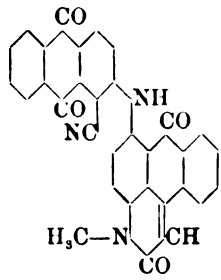
XXXVI.



blau, Küpe: violettblau

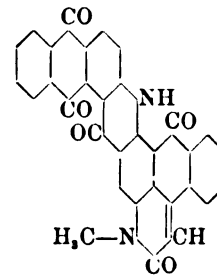
Digitized by Google

XXXVII.



rotbraun, Küpe: braunrot

XXXVIII.



rot, Küpe: rot

Farbe und färberische Eigenschaften der Nitrile und Acridone, sowie ihrer Leukokörper.

Wie aus vorstehender Aufstellung hervorgeht, sind die *Cyanide* um so weniger gefärbt, je weiter ihre Gruppe NH von den Carbonylen der Anthrachinonkerne entfernt ist (Formel XXIII, XXV, XXVII, XXIX, XXXI, XXXIII und XXXV). In diesen Beispielen dürfte als ausschlaggebend für die Farbe noch die räumliche Anordnung der beiden Anthrachinonringe zueinander sein. Aus dem Imin der Formel XXVII kann sich nur *ein* Acridon bilden (Formel XXVIII) und zwar das transbisangulare[1]), während das Isomere 1-Cyan-2,2′-dianthranchinonimin (Formel XXIX) zwei Möglichkeiten (XXXa und b) zur Acridonbildung hat, von denen die eine (b) aus sterischen Gründen nicht in Betracht kommen dürfte. Es ist auch hier, wie in der Indanthrenreihe das transbisangulare Derivat das am intensivsten gefärbte.

Bei den Diimiden hängt die Intensität der Farbe wie bei den Diaminoanthrachinonen ab von der Stellung der Iminogruppen zueinander. Die 1,4-Derivate sind am intensivsten gefärbt.

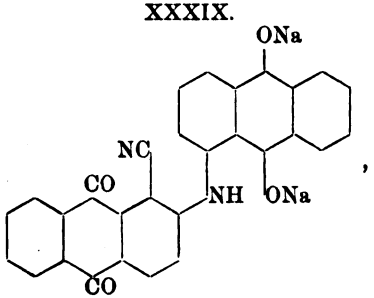
Wie im experimentellen Teil erwähnt wird, bildet das 1-Cyan-2-bromanthrachinon mit alkalischer Hydrosulfitlösung eine intensiv blau gefärbte Küpe, und aus

[1]) Nach der von Scholl bei derartigen Ringsystemen vorgeschlagenen Nomenklatur, vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1235 (1911).

Digitized by Google

den Beispielen ist ersichtlich, daß sich dies auch bei denjenigen Kondensationsprodukten wiederholt, die außer dem 1-Cyananthrachinon- keinen zweiten Anthrachinonrest enthalten, also bei den Körpern: XXI, XXII und XXIII. Ist die Cyangruppe verändert, so bildet sich keine blaue Küpe mehr (Formel XXIV). Tritt ein zweiter Anthrachinonrest hinzu, so erhält man rotbraune bis rote Küpen. Die Reduktion geht demnach bei den Cyandianthrachinoniminen am cyanfreien Anthrachinonkern vor sich und das Küpensalz des 1-Cyan-2,1′-dianthrachinonylamins (Formel XXVII) besitzt demnach folgende Formel:

XXXIX.



in der die Frage nach der Art der Verteilung der Valenzen im reduzierten Anthrachinonkerne offen gelassen ist.

Die Affinität dieser Leukokörper zur pflanzlichen Faser ist noch relativ schwach, kann jedoch durch Zusatz von Alkalisalzen unterstützt werden, wie dies beim Färben des einfachen 1-2′-Dianthrachinonimines geschieht.[1]) Die Dicyan-trianthrachinonyl-diamine dagegen besitzen ebenso wie die cyanfreien Diamine[2]) den Charakter von ausgesprochenen Küpenfarbstoffen, deren Küpen auch ohne Zusatz von Salzen intensive Färbungen liefern.

Auffällig ist, daß die Küpe des Kondensationsproduktes

[1]) s. Färbevorschrift des „Algolrange R" (Bayer) = 1, 2′-Dianthrachinonylamin: D. R.-P. 208845.

[2]) Vgl. das Indanthrenbordeaux B (B. A. S. F.) = Di-(2-anthrachinonyl)-1,5-diamino-anthrachinon.

Digitized by Google

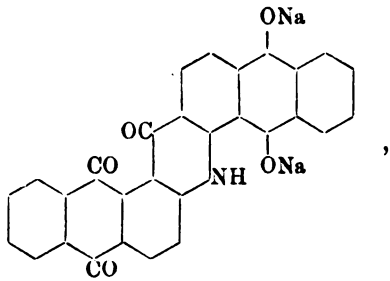
aus 4-Amino-1-(N)methyl-anthrapyridon und 1-Cyan-2-bromanthrachinon nicht blau, sondern rot gefärbt ist. Dies dürfte auf folgendes zurückzuführen sein: erwärmt man Anthrapyridone, z. B. das 4-Brom-1-(N)methylanthrapyridon für sich in alkalischer Hydrosulfitlösung, so löst sich ein großer Teil desselben mit roter Farbe, während an der Oberfläche der Lösung infolge Oxydation das Ausgangsmaterial regeneriert wird. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, daß die Reduktion bei dem Imin (Formel XXXVII) ebenfalls am Anthrapyridonkern vor sich geht und daß bei diesem durch die Verknüpfung mit dem Anthrachinonring die Fähigkeit zur Küpenbildung gesteigert worden ist. Diese Annahme steht übrigens in gutem Einklang mit der weiter unten erörterten Formulierung des Küpensalzes des 1,2-2',1'-Dianthrachinonacridons, bei dem, wie vorausgreifend bemerkt werden soll, die Reduktion an dem Anthrachinonkern vor sich geht, der sich vom 1-Aminoanthrachinon ableitet; dies ist beim 4-Amino-1-(N)methylanthrapyridon und demnach auch bei dem Nitril (Formel XXXVII) der Fall.

Was im vorstehenden bei den Cyaniden gesagt wurde über den Einfluß, den die Stellung der NH-Gruppen zu den Ketogruppen oder zueinander auf die Farbe ausübt, gilt auch für die entsprechenden *Mono- und Diacridonderivate.* Wie schon eingangs erwähnt, sind diese Anthrachinonacridone ausgesprochene Küpenfarbstoffe. Sie lösen sich in alkalischem Hydrosulfit tiefviolett bis blau. Eine Ausnahme macht auch hier das rote Anthrachinonanthrapyridonacridon (Formel XXXVIII), dessen Küpe ebenso wie die des entsprechenden Nitrils (Formel XXXVII) rote Farbe besitzt, was auf die oben erwähnten Ursachen zurückzuführen sein dürfte. 2-(N)-1-Anthracridon (Formel XXIV) sowie das Acridon aus 1-Cyan-2-bromanthrachinon und 2-Aminoanthrachinon (Formel XXX) besitzen rote Küpen. Dagegen ist die Küpe des 1-(N)-2-Anthracridons (Formel XXVI) intensiv violettblau. Auf Grund dieser Tatsachen dürfte die Küpe des 1,2-

Digitized by Google

2'1'-Dianthrachinonacridons (Formel XXVIII) folgende Verbindung enthalten:

XL.



,

und die violettblaue Farbe die Folge der Nachbarschaft der 1-Iminogruppe und der reduzierten Ketogruppen sein. Die pflanzliche Faser wird in der Farbe der Küpe angefärbt und nimmt an der Luft die Farbe des Acridons an. Die Färbungen besitzen entsprechend der großen Widerstandsfähigkeit der Anthrachinonacridone hervorragende Echtheitseigenschaften.

Die mit den Anthrachinonacridonen erhaltenen Färbungen können in Fällen, wo die Widerstandsfähigkeit gegen kochende Seifenlösungen keine genügende ist, wie bei den einfachen Anthrachinonacridonen vom Typus der Formeln XXIV und XXVI, gesteigert werden durch Halogenierung. Mit der Halogenierung ist eine Aufhellung der Nuance und eine Steigerung der Affinität verbunden.[1]) Da die Dianthrachinonacridone rotorange bis gelb gefärbt sind und ihre Leukokörper große Affinität zur Pflanzenfaser besitzen, so wirkt das Halogen hier in ähnlicher Weise, wenn auch bei weitem nicht so intensiv, auf die einfachen Anthrachinonacridone[2]) (Formel XXIV und XXVI) ein, wie die

[1]) Vgl. Friedländer, Fortsch. d. Teerf.-Fabr. X, 704, Bemerkung zu D. R.-P. 221853. Vgl. D. R.-P. 233038 (Aktienges. f. Anilinfabr.) und D. R.-P. 242063 (Bad. Anilin u. Sodafabr.).

[2]) Vgl. die Anthrachinonhalogenacridone a) aus Halogenanthranilsäuren und Halogenanthrachinonen: Ullmann D. R.-P. 238106; Fr. P. 423328; Amerik. P. 993905. Höchster Farb-

Digitized by Google

Angliederung eines Phthaloylrestes an den Acridonbenzolring unter Bildung eines zweiten Anthrachinonrestes.

Halogenierungen sind bei den Dianthrachinonacridonen noch nicht durchgeführt worden, es dürfte aber keinem Zweifel unterliegen, daß auch hier der Wasserstoff der Iminogruppe, ähnlich wie im Indanthren die beiden Iminowasserstoffe, durch Einführung von Halogen an Stabilität gewinnt.

Sonstige allgemeine Eigenschaften der neuen Cyanverbindungen und der entsprechenden Acridone.

Die Krystallisationsfähigkeit ist, soweit ein Umkrystallisieren möglich ist, groß. Die Löslichkeit nimmt mit steigendem Molekulargewicht sehr rasch ab. Während sich die Cyanide und Acridone mit zwei Anthrachinonresten aus siedendem Nitrobenzol noch leicht umkrystallisieren lassen, sind die Dicyanide und die Acridone mit drei Anthrachinonringen kaum mehr durch Umkrystallisieren zu reinigen, da beim Kochen selbst mit hochsiedenden Lösungsmitteln nur geringe Mengen von den Körpern in Lösung gehen oder höchstens Nebenprodukte weggelöst werden. Es wurden deshalb in diesem Falle zur Reindarstellung reinste Ausgangsmaterialien benützt und die erhaltenen Kondensationsprodukte (Dicyanide und Diacridone) ohne weitere Reinigung analysiert, wobei befriedigende Resultate erhalten wurden. Ein neuer Beleg für die außerordentlich glatt verlaufenden Bildungsweisen der Cyanide und Acridone.

---

werke: D. R.-P 245875; Engl. P. 27637 (1910); Fr. P. 422202; b) durch Halogenierung der Anthrachinonyl-anthranilsäuren: B.A.S.F.: D. R.-P. 258561; c) durch Halogenierung der Anthrachinonacridone: Ullmann, diese Annalen 381, 1 (1911); A. G. f. A.: D. R.-P. 233038; Ullmann und A. G. f. A.: D. R.-P. 238978; E. P. 22780 (1910); B. A. S. F.: D. R.-P. 258561; F. P. 420399. Vgl. a. Nitrierung von Anthrachinonacridonen: A. G. f. A.: D. R.-P. 238977; Fr. P. 427479; A. P. 1008908; B. A. S. F.: D. R.-P. 254096.

Digitized by Google

Die Schmelzpunkte der hochmolekularen Nitrile und Acridone liegen alle sehr hoch und sind für die Zwecke der Identifizierung von untergeordneter Bedeutung.

2. Experimenteller Teil.

I. *1-Cyan-2-bromanthrachinon.*[1])

Das als Ausgangsmaterial dienende 1-Amino-2-bromanthrachinon ist nach der Vorschrift des D. R.-P. 160169 leicht zugänglich. Zu 101 g desselben, in 400 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, wird bei 15—25° unter intensivem Rühren mittelst Wittschem Rührer eine Lösung von 25 g fein gepulvertem und auf dem Wasserbade getrocknetem Natriumnitrit in 400 ccm Schwefelsäure innerhalb etwa einer Viertelstunde zugegeben. Darauf wird noch eine halbe Stunde bei 20—25° gerührt. Eine Probe muß jetzt beim Verreiben mit Eis einen weißen Niederschlag von Diazoniumsulfat geben; ist dieser noch rot (1-Amino-2-bromanthrachinon), so gibt man noch etwas fein gepulvertes Natriumnitrit zur Diazotierungslösung. Man gießt schließlich die Masse auf $2^1/_2$ kg Eis, gibt $^1/_2$ kg Natriumsulfat zu und rührt gut durch. Nach $^1/_2$ stündigem Stehen saugt man das Diazoniumsulfat ab und wäscht mit etwa 400 ccm gesättigter eiskalter Natriumsulfatlösung nach. Man rührt die erhaltene gut abgepreßte Diazoverbindung mit etwa 2 Liter Wasser an und trägt sie unter gutem Umrühren in dünnem Strahle in eine Lösung von Kupfercyanür (aus 150 g Kupfersulfat + 600 ccm Wasser und 165 g Cyankali + 300 ccm Wasser), die bei etwa 40—50° gehalten

[1]) Ullmann und van der Schalk haben inzwischen, diese Annalen 388, 206 (1912), die gleiche Verbindung beschrieben, die sie zur Darstellung von 2-Bromanthrachinon-1-carbonsäure benützen. Das 2-Bromanthrachinon-1-diazoniumsulfat scheidet sich jedoch, wie beim Nacharbeiten dieser Vorschrift gefunden wurde, wegen der hohen Konzentration der Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4: zu 2 Vol. H_2O) in der Regel nicht, oder erst nach längerem Stehen ab und ist auch aus demselben Grunde schwierig zu filtrieren und auszuwaschen. Es sei deshalb die hier verwendete Darstellungsweise angegeben.

Digitized by Google

und nach dem Eintragen zum Sieden erhitzt wurde. Man saugt siedendheiß ab, wäscht mit siedendem Wasser nach, befreit das rohe Cyanid mit verdünnter Salpetersäure von den letzten Kupfersalzresten und erhält so 66 g Nitril. Nach einmaligem Krystallisieren aus siedendem Nitrobenzol unter Zusatz von Tierkohle ist das Nitril sofort rein; schwach rosa gefärbte Kryställchen, die bei 302° (unkorr.)[1]) schmelzen. Mit alkalischem Hydrosulfit bildet das Bromnitril eine intensiv blaue Küpe, die, wie im theoretischen Teil erwähnt, auch in den Derivaten auftritt, bei denen die Reduktion zur Küpe am gleichen Anthrachinonkern stattfindet und die Cyangruppe unversehrt ist.

II. *1-Cyan-2-aminoanthrachinon* (Formel XXI).

3,1 g 1-Cyan-2-bromanthrachinon werden in 20 ccm Alkohol mit einer 2 Mol. Ammoniak entsprechenden, wäßrigen Ammoniaklösung versetzt und im Rohr 6 Stunden auf 170—180° erhitzt. Man erhält nach dem Filtrieren und Aufsieden mit Wasser 1,5 g braun gefärbtes 1-Cyan-2-aminoanthrachinon, daß aus Nitrobenzol krystallisiert bräunlich gelbe Nadeln bildet, die bei 310° noch nicht schmelzen. Die Küpe ist intensiv blau. Das gleiche Resultat erzielt man beim gleichen Erhitzen von je 1 Mol. 1-Cyan-2-bromanthrachinon, Chlorammonium, Pottasche, Kalihydrat in der vierfachen (auf die Gesamtmenge bezogen) Menge Amylalkohol.

0,1229 g gaben 11,6 ccm Stickgas bei 20° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_8O_2N_2$ (248)	Gef.
N	11,30	10,98

III. *2-Aminoanthrachinon-1-carbonsäureamid* (Formel XVI).

Beim Versuche das Bromatom im 1-Cyan-2-bromanthrachinon durch die Aminogruppe zu ersetzen mittelst Einwirkung von p-Toluolsulfamid und Verseifung des

[1]) Ullmann und van der Schalk gaben, diese Annalen 388, 207 (1912), als Schmelzp. 308° korr. an.

Digitized by Google

entstandenen 1-Cyan-2-p-toluolsulfaminoanthrachinons, wurde anstatt des Cyanids das entsprechende Säureamid erhalten.

Es werden 3,1 g 1-Cyan-2-bromanthrachinon mit 1,9 g p-Toluolsulfamid und 1,4 g Pottasche in 40 g Nitrobenzol zum Sieden erhitzt. Es erfolgt sofort teilweise Abscheidung des Reaktionsproduktes. Nach $^1/_4$ stündigem Kochen wurde erkalten gelassen, abgesaugt und mit wenig Nitrobenzol, dann mit Alkohol, wenig Wasser und Alkohol gewaschen und getrocknet. Man erhält 3,4 g eines scharlachroten, schön krystallisierten Körpers, welcher offenbar das Kaliumsalz des 1-Cyan-2-p-toluolsulfaminoanthrachinons darstellt. Seine Lösung in alkalischem Hydrosulfit ist intensiv blau gefärbt. Von diesem Produkt wurden zur Verseifung 2 g mit 20 g Schwefelsäure von 95 Proz. 3 Minuten auf 60° erwärmt und die Lösung nach dem Erkalten in Wasser gegeben. Man filtriert die orangefarbenen Flocken ab, wäscht und krystallisiert die erhaltenen 1,5 g des orangegelben Pulvers aus Nitrobenzol um, wobei bräunlich orangefarbene Kryställchen erhalten werden, deren Küpe rot ist. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen beginnt das Amid bei 270° sich zu bräunen und ist bei 300° noch nicht geschmolzen.

0,1578 g gaben 13,8 ccm Stickgas bei 17° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{10}O_3N_2$ (266)	Gef.
N	10,53	10,25

IV. *1-Cyan-2-methylaminoanthrachinon* (Formel XXII).

3,1 g 1-Cyan-2-bromanthrachinon, 0,7 g salzsaures Methylamin, 0,7 g Pottasche werden in 15 ccm Amylalkohol suspendiert und nach Zugabe einer Lösung von 0,6 g KOH in 6 ccm Amylalkohol im Rohr 4 Stunden auf 180—200° erhitzt. Der Rohrinhalt wird filtriert, mit Amylalkohol, Aceton und Wasser gewaschen und die erhaltenen 2,4 g des krystallisierten braunroten Pulvers aus Nitrobenzol (100 ccm) umkrystallisiert. Beim Er-

Digitized by Google

kalten scheidet sich das neue Produkt (2 g) in schönen orangebraunen, stark glänzenden Nadeln ab. Die Küpe ist rein blau gefärbt. Die Lösung in Schwefelsäure ist rotviolett und wird beim Erhitzen gelb. Fügt man zu dieser erwärmten Lösung Wasser, so färbt sie sich zunächst blaugrün, bei Zusatz von mehr Wasser gelb. Das 1-Cyan-2-methylaminoanthrachinon ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln wenig löslich, leicht in Nitrobenzol in der Hitze. Der Schmelzpunkt des aus Nitrobenzol krystallisierten Produktes liegt noch über 305°.

0,1452 g gaben 13,0 ccm Stickgas bei 14° und 768 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{10}O_2N_2$ (262)	Gef.
N	10,70	10,76

V A. *1-Cyan-2-p-chlorphenylaminoanthrachinon* (Formel XXIII).

3,1 g 1-Cyan-2-bromanthrachinon und 2,5 g p-Chloranilin (= 2 Mol.) werden in 40 ccm Alkohol im Rohr 8 Stunden auf 180—190° erhitzt. Der gebildete rote Niederschlag von 1-Cyan-2-p-chlorphenylaminoanthrachinon wird abfiltriert und mit Wasser und Alkohol gewaschen. Man erhält 2,5 g eines fein krystallinischen bräunlich roten Pulvers, dessen Lösung in Schwefelsäure intensiv blau gefärbt ist und beim Erwärmen unter Acridonbildung grünlich braun wird. Die Küpe ist intensiv grünlichblau. Die Löslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist gering. Der Schmelzpunkt liegt bei 265° (unkorr.).

0,1205 g gaben 7,8 ccm Stickgas bei 17° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{11}O_2N_2Cl$ (358,5)	Gef.
N	7,81	7,57

V B. *Acridon aus 1-Cyan-2-p-chlorphenylaminoanthrachinon* (Formel XXIV).

Ein Teil des unter A. erhaltenen Cyanids wird mit 10 Tln. Schwefelsäure von 95 Proz. auf 120—140° etwa eine Viertelstunde erhitzt. Die blaue Lösung wird dabei

Digitized by Google

grünlichbraun. Man gießt in Wasser, filtriert, wäscht und kocht den erhaltenen orangeroten Niederschlag mit verdünntem Ammoniak aus. Das Acridon wird aus Nitrobenzol krystallisiert. Das erhaltene orangebraune Pulver löst sich in alkalischem Hydrosulfit rot auf, und färbt Baumwolle schwach gelborange.

0,1420 g gaben 5,2 ccm Stickgas bei 19° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{10}O_3NCl$ (359,5)	Gef.
N	3,9	4,25

VI A. *o-Cyanphenylamino-1-anthrachinon* (Formel XXV).

Im Anschluß an das eben besprochene 1-Cyan-2-chlorphenylaminoanthrachinon und dessen Acridon soll hier gleich das chlorfreie Isomere o-Cyanphenylamino-1-anthrachinon folgen. Es wurde durch Kondensation von o-Chlorbenzonitril mit Aminoanthrachinon hergestellt. Nach angestellten Versuchen hat sich ergeben, daß hier die Kondensation nur bei Gegenwart einer geringen Menge Metallsalz glatt verläuft.

2,2 g 1-Aminoanthrachinon, 1,4 g o-Chlorbenzonitril, 0,1 g Kupferoxyd und 0,7 g Pottasche werden in 40 g Nitrobenzol rückfließend 4 Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten saugt man ab, wäscht mit Nitrobenzol, bis dies nur noch schwach gefärbt abläuft, dann mit Aceton und verdünnter HCl. Man erhält 1,5 g eines braunen, in Alkali unlöslichen Pulvers, dessen Küpe rot gefärbt ist. Es löst sich in Schwefelsäure grün, beim Erhitzen tritt Umschlag nach rotbraun ein. Es wurde aus Nitrobenzol krystallisiert und ein violettrotes Pulver erhalten, welches bei 276—277° schmolz.

0,1176 g gaben 9,0 ccm Stickgas bei 20° und 755 mm Druck

	Ber. für $C_{21}H_{12}O_2N_2$ (324)	Gef.
N	8,64	8,85

VI B. *1-(N)-2-Anthracridon* (Formel XXVI).

Ein Teil des o-Cyanphenylamino-1-anthrachinons wird mit 10 Tln. Schwefelsäure von 95 Proz. auf 120—130°

Digitized by Google

erhitzt, bis die grüne Lösung rotbraun geworden ist, was nach wenigen Minuten der Fall ist. Die erkaltete Schmelze wird wie bei der Darstellung des unter VB. beschriebenen Acridons aufgearbeitet. Das erhaltene Acridon wird aus Nitrobenzol krystallisiert und bildet dann ein violettrotes Krystallpulver, daß sich in alkalischem Hydrosulfit mit violettblauer Farbe löst und Baumwolle rot färbt.

0,1292 g gaben 4,9 ccm Stickgas bei 18° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{11}O_3N$ (325)	Gef.
N	4,31	4,43

Das Kondensationsprodukt aus 1 Mol. 1,5-Diaminoanthrachinon und 2 Mol. o-Chlorbenzonitril lieferte mit Schwefelsäure in gleicher Weise ein Diacridon, welches die Baumwollfaser aus blauvioletter Küpe intensiv violett färbt, also dieselben Eigenschaften zeigt, wie das Diacridon aus 1 Mol. 1,5-Dichloranthrachinon und 2 Mol. Anthranilsäure.

VIIA. *1-Cyan-2,1'-dianthrachinonylamin.* (Formel XXVII).[1])

9,4 g des aus Nitrobenzol krystallisierten 1-Cyan-2-bromanthrachinons, 6,7 g 1-Aminoanthrachinon und 2,5 g geschmolzenes Natriumacetat werden mit 120 g Nitrobenzol rückfließend $^1/_2$ Stunde gekocht. Man läßt langsam erkalten, filtriert und wäscht mit wenig Nitrobenzol, dann mit Alkohol, Wasser, Alkohol und Äther nach. Man erhält 13,3 g (Theorie 13,6 g) des in prächtigen, bräunlich orangegefärbten Nadeln krystallisierenden o-Nitrils des 1,2-Dianthrachinonylamins. Das Nitril ist in den niedrig siedenden Lösungsmitteln auch in der Wärme sehr wenig löslich, viel siedendes Nitrobenzol löst mit orangeroter Farbe auf. Es schmilzt noch nicht

[1]) S. a. van der Schalk, Diss. Darmstadt 1911: Über Anthrachinon-α-carbonsäure; dort scheiterten die Versuche zur Darstellung des Dianthrachinonacridons Formel XXVIII an der Neigung der 2-Bromanthrachinon-1-carbonsäure zur Abspaltung von Kohlensäure bei der Kondensation mit 1-Aminoanthrachinon.

Digitized by Google

bei 300°. In Schwefelsäure löst sich das Nitril mit intensiv blauer Farbe, aus dieser Lösung fällt beim Verdünnen mit Wasser das Nitril unverändert wieder aus. Erwärmt man dagegen die Lösung auf etwa 140°, so wird sie erst grün und schließlich braun unter Acridonbildung.

Beim Erwärmen mit alkalischer Natriumhydrosulfitlösung bildet das Nitril beim Erwärmen eine rotbraune Küpe (s. Formel XXXIX), aus der Baumwolle schwach orangebraun angefärbt wird. Zur Analyse wurde einmal aus Nitrobenzol krystallisiert.

0,1376 g gaben 0,3856 CO_2 und 0,0403 H_2O.
0,1457 g „ 7,5 ccm Stickgas bei 19° und 766 mm Druck.

	Ber. für $C_{29}H_{14}O_4N_2$ (454)	Gef.
C	76,65	76,43
H	3,10	3,27
N	6,17	6,06

Erhitzt man das Nitril mit 50prozentiger Schwefelsäure oder konz. Salzsäure 8 Stunden auf 150° im Rohr, so tritt keine Veränderung ein. In der Kälte erleidet die Lösung des Cyanids in Schwefelsäure auch bei tagelangem Stehen keine Verseifung. Auch beim Erhitzen von 1 Tl. Nitril mit 10 Teilen Wasser, 10 Tln. Alkohol und 8 Tln. Pottasche im Rohr 4 Stunden lang auf 160 bis 190° erhielt man die Hauptmenge unverändert zurück. Die geringe Löslichkeit, sowie sterische Hinderungen dürften die Gründe sein, weshalb die Verseifung nicht eintritt.

VIIB. *1,2-2',1'-Dianthrachinonacridon* (Formel XXVIII).

Man erhitzt 1 Teil des 1-Cyan-2,1'-dianthrachinonylamins (Formel XXVII) mit 10 Teilen Schwefelsäure von 96 Proz. eine Viertelstunde lang auf 160—170°. Die anfangs blaue Lösung wird zunächst grün, dann braun. Nach dem Erkalten gießt man in Wasser, erhitzt zum Sieden, filtriert und wäscht mit verdünntem Ammoniak nach. Man erhält auf diese Weise das Acridon in quantitativer Ausbeute als rotorangefarbiges Pulver. Die Acridon-

Digitized by Google

bildung geht auch durch Erwärmen auf dem Wasserbade vor sich. Man erhitzt dann aber 2 Stunden lang. Das Acridon ist auch in den hochsiedenden Lösungsmitteln sehr wenig löslich. Zur Analyse wurde ein Teil aus Nitrobenzol krystallisiert, wobei kleine dunkelrote Kryställchen erhalten wurden. Die Lösung in Schwefelsäure ist braungelb. Beim Erwärmen mit alkalischem Hydrosulfit enthält man eine intensiv blauviolette Lösung, die Baumwolle ebenso anfärbt. Beim Waschen und Behandeln mit schwacher Natriumhypochloritlösung erhält man eine feurig rotorange Färbung. Da das 1-Cyan-2-bromanthrachinon aus dem 1-Aminoanthrachinon gewonnen wird, ist für die Darstellung des vorstehenden Acridons nur 1-Aminoanthrachinon als Ausgangsmaterial nötig.

0,1401 g gaben 0,3936 CO_2 und 0,0378 H_2O.
0,1549 g „ 4,6 ccm Stickgas bei 21° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_{29}H_{13}O_5N$ (455)	Gef.
C	76,48	76,62
H	2,87	3,02
N	3,07	3,43

VIII A. *1-Cyan-2,2'-dianthrachinonylamin* (Formel XXIX).

Ersetzt man in der Vorschrift zur Darstellung des 1-Cyan-2,1'-dianthrachinonylamins (Formel XXVII) das 1-Aminoanthrachinon durch das 2-Isomere und kocht die Nitrobenzollösung etwa 1 Stunde, so erhält man 12,6 g des Nitrils Formel XXIX. Dasselbe bildet ein hellgelbbraunes Pulver, welches aus siedendem Nitrobenzol (etwa 70 Tle. auf 1 Tl. Nitril) braungelbe Blättchen liefert, die bei 310° noch nicht geschmolzen sind. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist der Körper auch in der Hitze schwer löslich. Die Lösung in Schwefelsäure ist grün und wird beim Erwärmen hellbraun unter Acridonbildung.

0,1326 g gaben 7,2 ccm Stickgas bei 21° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{29}H_{14}O_4N_2$ (454)	Gef.
N	6,17	6,28

Digitized by Google

VIIIB. *1,2-2',3'-Dianthrachinonacridon* (Formel XXX).

Man erhitzt 1 Tl. des Cyanides in 10 Tln. Schwefelsäure von 96 Proz. eine Viertelstunde auf 160—170°. Die anfangs grüne Lösung wird dabei hellbraun. Die weitere Aufarbeitung geschieht wie unter VIIB. Das erhaltene Acridon bildet ein braungelbes Pulver, welches auch in siedendem Nitrobenzol sehr schwer löslich ist. Die Analyse wurde mit dem mit heißem Nitrobenzol digerierten Acridon ausgeführt. Die Lösung in alkalischem Hydrosulfit ist rot und erzeugt auf Baumwolle rote Färbungen, die nach dem Waschen in orangegelb übergehen.

0,1128 g gaben 3,4 ccm Stickgas bei 20° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{29}H_{13}O_5N$ (455)	Gef.
N	3,07	3,48

IX A. *Di-(1-cyan-2-anthrachinonyl-)1',5'-diaminoanthrachinon* (Formel XXXI).

2,4 g reinstes, aus Essigsäure krystallisiertes 1,5-Diaminoanthrachinon, 6,2 g 1-Cyan-2-bromanthrachinon und 2 g wasserfreies Natriumacetat werden mit 100 g Nitrobenzol 2 Stunden zum lebhaften Sieden am Luftkühler erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man das ausgeschiedene rotbraune Pulver ab, wäscht mit Nitrobenzol, Alkohol und warmem Wasser und trocknet. Man erhält 6,9 g (Theorie 7 g) eines krystallinischen rotbraunen Pulvers, daß sich in konz. Schwefelsäure intensiv blau löst. Die Lösung in alkalischem Hydrosulfit ist oliv gefärbt und erzeugt auf Baumwolle rote Nuancen. Das Dicyanid verhält sich also in färberischer Hinsicht wie das cyanfreie Trianthrachinondiamin, das „Indanthrenbordeaux B“ (B. A. S. F.) des Handels. Das Dicyanid ist auch in hochsiedenden Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Es wurde nach dem Auskochen mit Eisessig analysiert. Das Produkt ist bei 315° noch nicht geschmolzen.

0,1452 g gaben 9,7 ccm Stickgas bei 20° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{44}H_{20}O_6N_4$ (700)	Gef.
N	8,00	7,77

Digitized by Google

IXB. *Trianthrachinondiacridon* (Formel XXXII)
aus Di-(1-cyan-2-anthrachinonyl-)1',5'-diaminoanthrachinon.

5 Teile des unter IXA. erhaltenen Dinitrils werden mit 50 Tln. Schwefelsäure von 96 Proz. eine Viertelstunde auf 170—180° erhitzt. Die ursprünglich blaue Lösung wird rotbraun. Bei der üblichen Aufarbeitung erhält man das Diacridon als rotbraunes Pulver. Die Küpe ist violettblau gefärbt. Baumwolle wird ebenso angefärbt. Beim Waschen erhält man eine intensiv braunrote Färbung. Da das Ausgangsmaterial (s. Formel XXXI) rot färbt, so ist hier mit der Bildung der beiden Acridonringe eine geringe Farbvertiefung verbunden. Die Analyse wurde mit dem mit Nitrobenzol digerierten Rohprodukt ausgeführt. Die Löslichkeit des Diacridons ist auch in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln äußerst gering.

0,1402 g gaben 4,5 ccm Stickgas bei 19° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{44}H_{18}O_6N_2$ (702)	Gef.
N	3,99	3,75

XA. *Di-(1-cyan-2-anthrachinonyl-)1',8'-diaminoanthrachinon.*
(Formel XXXIII.)

6,2 g 1-Cyan-2-bromanthrachinon, 2,4 g reinstes aus Eisessig krystallisiertes 1,8-Diaminoanthrachinon und 2 g geschmolzenes Natriumacetat werden in 100 g Nitrobenzol zwei Stunden zum lebhaften Sieden unter Rückflußkühlung erhitzt. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene dunkel rotbraune Dicyanid wird abfiltriert, mit Nitrobenzol, Alkohol und schließlich mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Es resultieren 4,5 g Kondensationsprodukt. Die Ausbeute ist also bedeutend geringer als bei der Darstelluug des entsprechenden 1,5-Derivates und wird jedenfalls von sterischen Verhältnissen beeinflußt. Die Lösung in Schwefelsäure ist intensiv blau gefärbt und wird beim Erhitzen rotbraun unter Acridonbildung. Aus der olivgefärbten Küpe erhält man auf Baumwolle intensiv rotbraune Färbungen. Zur Analyse wurde aus der hundertfachen Menge Nitro-

Digitized by Google

benzol umkrystallisiert, wobei man ein feinkrystallinisches, dunkel rotbraunes Pulver erhält, welches bei 315° noch nicht geschmolzen ist.

0,1025 g gaben 6,7 ccm Stickgas bei 15° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{44}H_{20}O_6N_4$ (700)	Gef.
N	8,00	7,66

XB. *Trianthrachinondiacridon aus dem Di-(1-cyan-2-anthrachinonyl)-1',8'-diaminoanthrachinon* (Formel XXXIV).

Ein Teil des unter XA erhaltenen Dinitrils wird mit 10 Teilen konz. Schwefelsäure eine halbe Stunde auf 170° erhitzt, wobei die anfangs blaue Lösung rotbraun wird. Nach dem Erkalten gießt man in Wasser und arbeitet den erhaltenen rotbraunen Niederschlag in der unter IXB angegebenen Weise auf. Die Küpe ist violettblau gefärbt und erzeugt auf Baumwolle intensiv rotbraune Töne. Wegen der geringen Löslichkeit auch in hochsiedenden Lösungsmitteln konnte die Substanz nicht umkrystalliert werden, doch gab das mit Eisessig wiederholt ausgekochte Präparat ein befriedigendes Analysenresultat.

0,1470 g gaben 5,45 ccm Stickgas bei 20° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_{44}H_{18}O_6N_2$ (702)	Gef.
N	3,99	4,29

XIA. *Di-(1-cyan-2-anthrachinonyl-)1',4'-diaminoanthrachinon.* (Formel XXXV.)

In 40 ccm Nitrobenzol werden 3,1 g 1-Cyan-2-bromanthrachinon, 1,2 g reinstes 1,4-Diaminoanthrachinon und 0,9 g wasserfreies Natriumacetat 2 Stunden zum Sieden unter Luftkühlung erhitzt. Nach dem Erkalten wird filtriert und das erhaltene blaue Pulver mit Nitrobenzol bis dies nur noch schwach blau gefärbt wird, dann mit Alkohol und heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhielt 3,0 g eines intensiv braunvioletten krystallinischen Pulvers. Die Lösung in H_2SO_4 ist violettblau und wird beim Erhitzen auf etwa 160—170° olivgrün. Das Dicyanid ist auch in hochsiedenden Lösungsmitteln

Digitized by Google

sehr wenig löslich. Zur Analyse wurde das Rohprodukt zweimal mit Eisessig ausgekocht. Die Küpe ist violett gefärbt.

0,1381 g gaben 9,2 ccm Stickgas bei 17° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{44}H_{20}O_6N_4$ (700)	Gef.
N	8,00	7,79

XIB. *Trianthrachinondiacridon aus dem Di-(1-cyan-2-anthrachinonyl-)1',4'-diaminoanthrachinon* (Formel XXXVI).

Man erhitzt das unter XIA erhaltene Dicyanid mit der zehnfachen Menge konz. Schwefelsäure eine halbe Stunde lang auf 160—170°, wobei die anfangs violettblaue Lösung olivgrüne Farbe annimmt, gießt die erkaltete Schmelze in Wasser, saugt den abgeschiedenen schwarzblauen Niederschlag ab und wäscht neutral. Das Diacridon ist äußerst wenig in organischen Lösungsmitteln löslich. Die Lösung in alkalischem Hydrosulfit ist violett gefärbt und erzeugt auf Baumwolle violettblaue Färbungen. Das Rohprodukt wurde mit Eisessig ausgekocht und analysiert.

0,1292 g gaben 4,25 ccm Stickgas bei 18° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{44}H_{18}O_8N_2$ (702)	Gef.
N	3,99	3,80

XII A. *1-Cyan-2-anthrachinonylamino-4',1'-methyl(N)anthrapyridon* (Formel XXXVII).

2,7 g 4-Amino-1-methyl(N)anthrapyridon, 3,1 g 1-Cyan-2-bromanthrachinon und 1 g Natriumacetat werden mit 50 g Nitrobenzol 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene, aus braunen, glänzenden Blättchen bestehende und bis 315° noch nicht schmelzende Nitril ist sofort analysenrein. Es löst sich in Schwefelsäure mit roter Farbe. Seine Lösung in alkalischem Natriumhydrosulfit ist braunrot gefärbt. Man erhält daraus auf Baumwolle rote Färbungen. Es verhält sich also in färberischer Beziehung wie das bekannte cyanfreie Produkt, das Algolrot B (Bayer) des Handels. Es kann aus Nitrobenzol umkrystallisiert werden.

Digitized by Google

0,1440 g gaben 10,45 ccm Stickgas bei 15° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{32}H_{17}O_4N_3$ (507)	Gef.
N	8,30	8,60

XII B. *Anthrachinon-methylanthrapyridonacridon* (Formel XXXVIII).

Die Kondensation des unter XA dargestellten Nitrils zum Acridon wird durch etwa einhalbstündiges Erhitzen mit 10 Teilen konz. Schwefelsäure auf 170—190° bewirkt. Das erhaltene rote Acridonderivat löst sich in Schwefelsäure mit roter Farbe. Die Küpe besitzt ebenfalls rote Farbe und erzeugt auf Baumwolle rote Färbungen. Mit der Bildung des Acridonringes ist also hier keine Veränderung der Nuance des Ausgangskörpers zu beobachten.

0,1105 g gaben 4,95 ccm Stickgas bei 17° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{32}H_{16}O_5N_2$ (508)	Gef.
N	5,51	5,27

(Geschlossen den 30. April 1914.)

Digitized by Google

Digitized by Google

Über den Reaktionsmechanismus der Umwandlung von Borneol in Camphen;

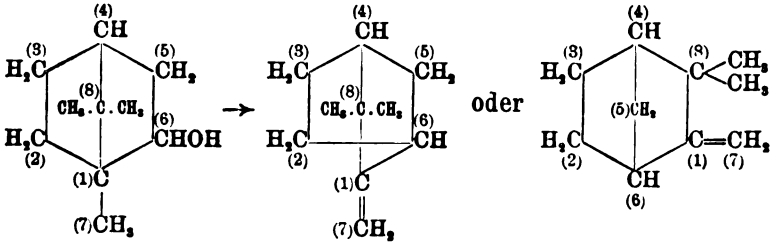
von *Hans Meerwein.*

[Dritte Mitteilung über Pinakolinumlagerungen.][1])

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingelaufen am 6. April 1914.)

Unter den mannigfachen Umlagerungen, denen man auf dem Gebiete der Terpene und Campher so überaus häufig begegnet, gehört die beim Übergang der Borneols bzw. Isoborneols in das Camphen beobachtete Atomverschiebung zu den auffallendsten. Bei dieser durch das folgende Formelschema wiederzugebenden Reaktion



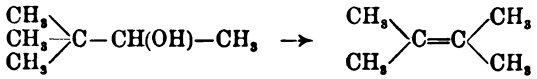
vollzieht sich bei der einfachen Wasserabspaltung eine durchgreifende Änderung in dem gesamten Ringsystem. Der von den Kohlenstoffatomen 1,2,3,4,8 gebildete *Penta*methylenring geht durch Einschiebung des Kohlenstoffatoms 6 in einen *Hexa*methylenring über; gleichzeitig wird der aus den Kohlenstoffatomen 1 bis 6 bestehende *sechs*gliedrige Ring durch Eleminierung des Kohlenstoffatoms 1 in einen *fünf*gliedrigen verwandelt. Mit bewunderswürdigem Scharfblick hat schon im Jahre 1899 G. Wagner[2]) in der gleichen Abhandlung, in der er zum

[1]) Frühere Abhandlungen s. diese Annalen **376**, 152 (1910); **396**, 200 (1913).

[2]) Journ. russ. phys. chem. Ges. **31**, 680 (1899).

Digitized by Google

ersten Male die heute allgemein angenommene Camphenformel aufstellte, die Bildung des Camphens aus dem Borneol mit der Umlagerung in Parallele gestellt, die sich bei der Umwandlung des Pinakolinalkohols in das Tetramethyläthylen



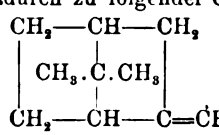
vollzieht.[1])

Allerdings war diese Parallele insofern keine vollständige, als bei der letztgenannten Reaktion nur eine Wanderung einer Methylgruppe stattfindet, die Umwandlung des Borneols in Camphen dagegen unter vollständiger Änderung des Ringsystems verläuft, obgleich auch in diesem Falle die einfache Verschiebung einer Methylgruppe a priori ebensogut möglich ist.[2])

Um daher einen direkten Vergleich der bei dem Übergang des Borneols in Camphen stattfindenden Atomverschiebung mit der bei der Wasserabspaltung aus dem Pinakolinalkohol beobachteten Umlagerung, der sog. „Retropinakolinumlagerung“[3]) zu ermöglichen, erschien es notwendig Pinakolinalkohole[4]) mit monocyclischer

[1]) Seitdem ist wiederholt die Pinakolinumlagerung und deren Umkehrung zur Erklärung auffallender Atomverschiebungen in der Terpenreihe herangezogen worden, vgl. z. B. Blaise und Blanc, Bull. Soc. chim. [3] **23**, 167 (1900); Blanc, ebenda [3] **25**, 76 (1901); Meyer-Jacobson, Lehrb. der organ. Chemie Bd. II, 1 S. 967, 995.

[2]) Man würde dadurch zu folgender Camphenformel gelangen:



die auch gelegentlich von Semmler diskutiert worden ist [Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1016 (1902)].

[3]) Tiffeneau, Revue générale des sciences pures et appliquées **18**, 583 (1907).

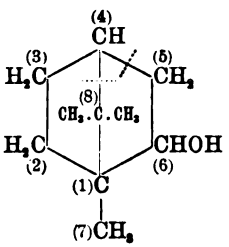
[4]) Als *Pinakoline* bezeichnet man diejenigen Ketone, deren Carbonyl einerseits mit einem tertiären Alkyl verbunden ist; die *Pinakolinalkohole* sind danach die den Pinakolinen entsprechenden sekundären Alkohole.

Digitized by Google

Struktur auf ihr Verhalten bei der Wasserabspaltung hin zu untersuchen, um vor allen Dingen zu erfahren, ob dieselbe auch in diesen Fällen von einer Änderung des Ringsystems begleitet ist.

Für die Struktur monocyclischer Pinakolinalkohole sind zwei Fälle in Betracht zu ziehen. Entweder gehört das alkoholische Hydroxyl dem Kohlenstoffringe selbst an, oder es befindet sich an einem außerhalb des Kohlenstoffringes befindlichen Kohlenstoffatom.

Im Borneol sind gewissermaßen beide Fälle in einem Molekül vereinigt. Denkt man sich nämlich das Borneolmolekül zwischen den Kohlenstoffatomen 4 und 8 aufgespalten,



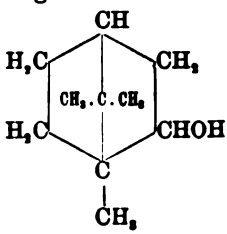
so gelangt man zu einem monocyclischen Pinakolinalkohol, in dem das Hydroxyl dem Kohlenstoffringe selbst und zwar einem Hexamethylenring angehört, während man bei einer Aufspaltung des Borneolmoleküls zwischen den Kohlenstoffatomen 4 und 5 einen Pinakolinalkohol der Cyclopentanreihe erhält, bei dem sich das Hydroxyl außerhalb des Ringes befindet.

Die Untersuchungen über den Umwandlungsmechanismus des Borneols in das Camphen mußten sich demnach auf zwei monocyclische Pinakolinalkohole erstrecken: 1. auf einen Alkohol der *Cyclohexanreihe* mit einem im Ring befindlichen Hydroxyl, 2. auf einen Alkohol der *Cyclopentanreihe* mit einem außerhalb des Ringes stehenden Hydroxyl.

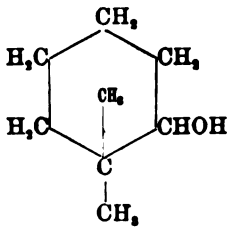
Als die denkbar einfachsten monocyclischen Pinakolinalkohole dieser Art sind das *2,2-Dimethylcyclohexanol-1* und das *1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentan* zu be-

Digitized by Google

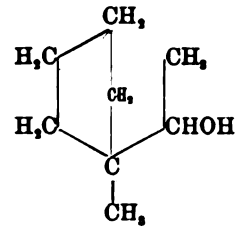
trachten, deren Strukturähnlichkeit mit dem Borneol in folgenden Formeln zum Ausdruck kommt:



Borneol



2,2-Dimethyl-cyclohexanol-1



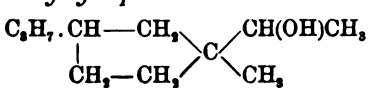
1,1-Methyl-α-oxäthyl-cyclopentan

Sie repräsentieren gewissermaßen das bicyclische Borneol, aufgelöst in zwei monocyclische Systeme.

Von diesen beiden Alkoholen ist das 2,2-Dimethylcyclohexanol-1 durch Reduktion des von mir und W. Unkel[1]) vor einiger Zeit dargestellten 2,2-Dimethylcyclohexanons-1 relativ leicht zugänglich.

Dagegen bereitete die Darstellung des zweiten Alkohols, des 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentans unerwartete Schwierigkeiten. Wenn es mir auch gelang, das entsprechende Keton, das 1,1-Methylacetylcyclopentan zu erhalten (vgl. Abschnitt III des speziellen Teils), so waren doch die Ausbeuten so gering, daß es in Anbetracht der Kostbarkeit des Ausgangsmaterials ausgeschlossen erschien, das 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentan in einer für die weitere Untersuchung ausreichenden Menge zu beschaffen.

Ich habe mich daher einem Substitutionsprodukt des 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentans, dem *3-Isopropyl-1,1-methyl-α-oxäthylcyclopentan*



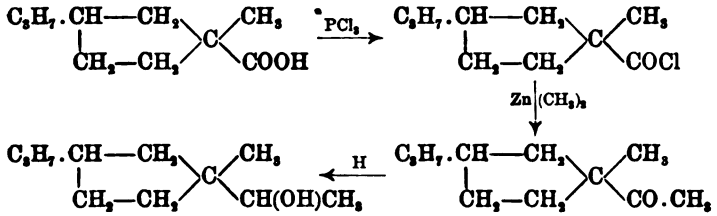
zugewandt. Dasselbe ist ausgehend von der 3-Isopropyl-1,1-methylcyclopentancarbonsäure oder Fencholsäure[2]),

[1]) Diese Annalen **376**, 152 (1910).

[2]) Bouveault und Levallois, Bull. Soc. chim. [4] **7**, 968 (1910); Wallach, diese Annalen **369**, 63 (1910); **379**, 182 (1911).

Digitized by Google

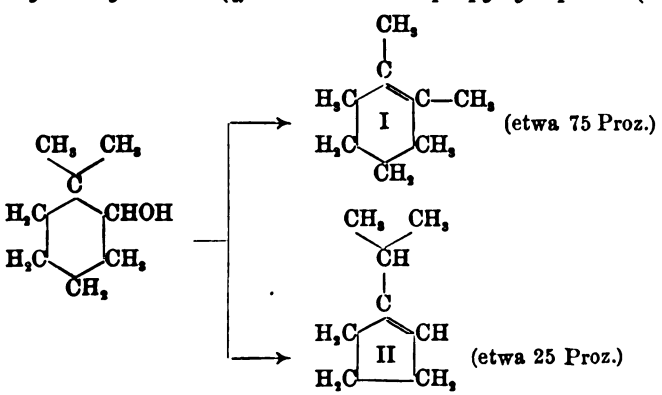
einem Aufspaltungsprodukt des Fenchons, durch Umsetzung ihres Chlorids mit Zinkmethyl und darauffolgende Reduktion des entstandenen Ketons



leicht in größerer Menge zu erhalten. Allerdings wurde hierdurch die Konstitutionsbestimmung der bei der Wasserabspaltung entstehenden Produkte wesentlich erschwert.

Der besseren Übersicht halber erscheint es zweckmäßig, die bei der Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol-1 und dem 3-Isopropyl-1,1-methyl-α-oxäthylcyclopentan erhaltenen Resultate sowie die sich daraus ergebenden Schlußfolgerungen zunächst kurz zusammen zu fassen und die ausführliche Begründung der Konstitutionsformeln in den speziellen Teil zu verlegen.

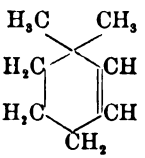
Bei der *Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol-1* entstehen, gleichgültig, ob dieselbe mit Chlorzink, Kaliumbisulfat oder Oxalsäure vorgenommen wird, nebeneinander zwei isomere Kohlenwasserstoffe, das *1,2-Dimethyl-Δ^1-cyclohexen* (I) und das *Δ^1-Isopropylcyclopenten* (II):



Digitized by Google

Aus den Ergebnissen der Oxydation und anderen im speziellen Teil besprochenen Reaktionen läßt sich schätzen, daß das Kohlenwasserstoffgemisch aus etwa 75 Proz. 1.2-Dimethyl-Δ^1-cyclohexen und 25 Proz. Δ^1-Isopropylcyclopenten besteht.

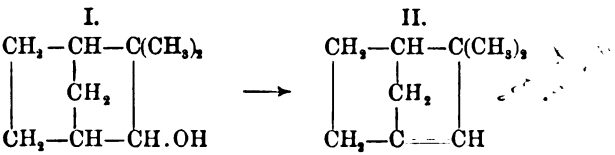
Beide Kohlenwasserstoffe verdanken also ihre Entstehung einer intramolekularen Atomumlagerung. Die Bildung des 1,2-Dimethyl-Δ^1-cyclohexens verläuft unter Wanderung einer Methylgruppe, diejenige des Δ^1-Isopropylcyclopentens unter *Umwandlung des sechsgliedrigen Ringes in einen fünfgliedrigen.* Es ist bemerkenswert, daß das normale Wasserabspaltungsprodukt, das 1,1-Dimethyl-Δ^2-cyclohexen



unter den obengenannten Bedingungen überhaupt nicht entsteht.[1])

---

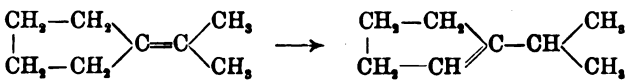
[1]) Auf Grund dieser Tatsachen erscheint es auffallend, daß das dem 2,2-Dimethylcyclohexanol-1 in seinem molekularen Bau nahe verwandte *Camphenilol* (I) nach den Untersuchungen von Hintikka und Komppa [diese Annalen **387**, 293 (1912)] bei der Wasserabspaltung *ausschließlich* das normale Wasserabspaltungsprodukt, das *Camphenilen* der Formel II liefern soll:



Eine Verbindung dieser Konstitution sollte zudem aus sterischen Gründen (vgl. S. 141) wenig beständig sein. Auffallend ist ferner die große Ähnlichkeit des Camphenilens mit dem ihm isomeren Santen. Auch die aus beiden Kohlenwasserstoffen durch Hydration und anderweitige Umformungen erhaltene Substanzen zeigen in ihren Eigenschaften eine so auffallende Übereinstimmung, daß man fast an eine Identität der Verbindungen glauben sollte. Ich beabsichtige, diese Frage einer genauen Prüfung zu unterziehen.

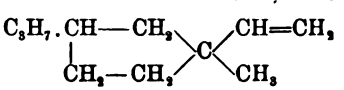
Digitized by Google

Hinsichtlich der Bildung des Δ^1-Isopropylcyclopentens ist noch zu bemerken, daß dasselbe wahrscheinlich nicht das primäre Produkt der Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol-1 darstellt, sondern erst sekundär durch Bindungsverschiebung aus dem zunächst entstehenden *Isopropylidencyclopentan* hervorgegangen ist:

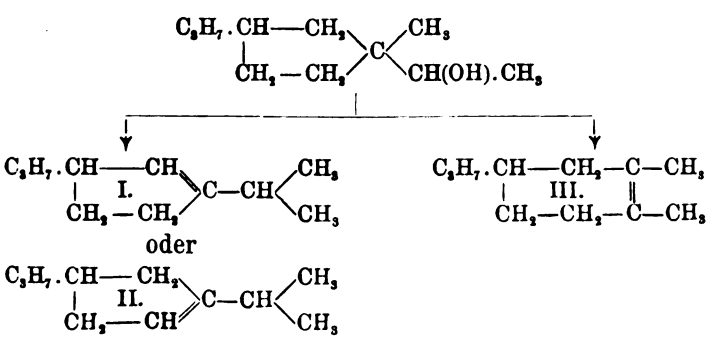


Mit welcher Leichtigkeit derartige Bindungsverschiebungen gerade bei Verbindungen mit semicyclischer Doppelbindung erfolgen, ist hinreichend bekannt.[1])

Die Resultate der *Wasserabspaltung aus dem 3-Isopropyl-1,1-methyl-α-oxäthylcyclopentan* sind den beim 2,2-Dimethylcyclohexanol-1 erhaltenen sehr ähnlich. Auch in diesem Falle konnte das normale Wasserabspaltungsprodukt, das 3-Isopropyl-1,1-methylvinylcyclopentan



nicht nachgewiesen werden. Es entstehen vielmehr teils unter Wanderung eines Methyls, teils unter *Erweiterung des fünfgliedrigen Ringes zum sechsgliedrigen* nebeneinander das *1,3-Diisopropylcyclopenten* (I oder II) und das *1,2-Dimethyl-4-isopropyl-Δ^1-cyclohexen* (III):

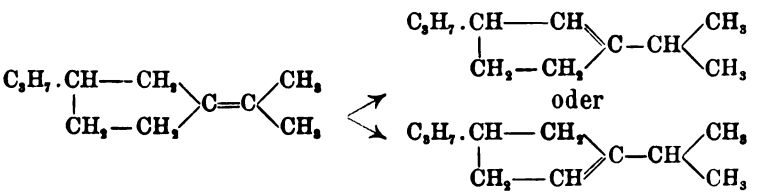


[1]) Vgl. z. B. Wallach, diese Annalen **360**, 29 (1908).

Digitized by Google

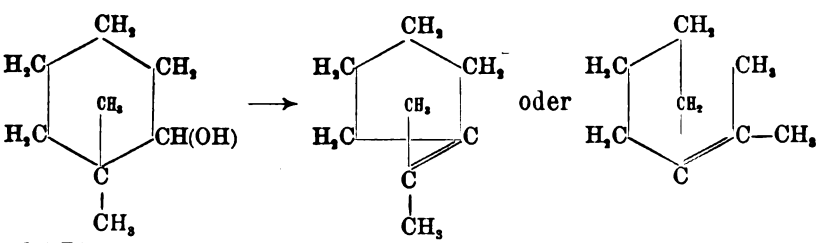
Nach den Ergebnissen der Oxydation dürfte das 1,2-Dimethyl-4-isopropyl-Δ^1-cyclohexen in überwiegender Menge entstehen.

Das 1,3-Diisopropylcyclopenten ist wahrscheinlich ebensowenig wie das Δ^1-Isopropylcyclopenten aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol-1 als das primäre Produkt der Wasserabspaltung zu betrachten. Es dürfte vielmehr ebenso wie dieses erst durch nachträgliche Bindungsverschiebung aus dem zunächst entstehenden 1-Isopropyliden-3-isopropylcyclopentan hervorgegangen sein:



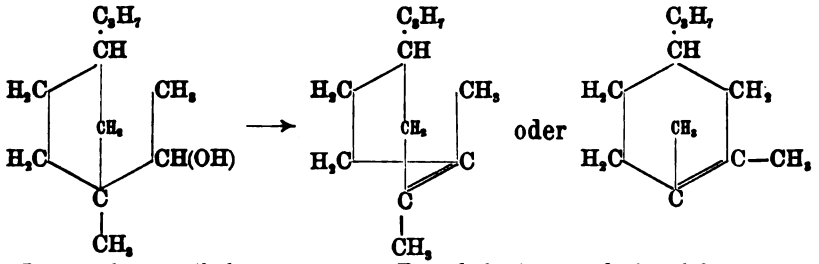
Die unter **Ringverkleinerung** verlaufende Umwandlung des 2,2-Dimethylcyclohexanols-1 in das Δ^1-Isopropylcyclopenten bzw. Isopropylidencyclopentan, sowie die unter **Ringerweiterung** verlaufende Umwandlung des 3-Isopropyl-1,1-methyl-α-oxäthylcyclopentans in das 1,2-Dimethyl-4-isopropyl-Δ^1-cyclohexen stellen nun ein vollkommenes Analogon dar zu dem Übergang des Borneols in das Camphen.

Man erkennt dies am deutlichsten, wenn man diese beiden Reaktionen in der folgenden Schreibweise betrachtet:



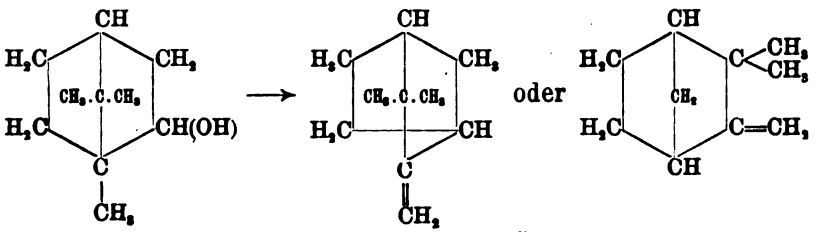
2,2-Dimethylcyclohexanol-1 — Isopropylidencyclopentan

Digitized by Google



3-Isopropyl-1,1-methyl-α-oxäthylcyclopentan — 1,2-Dimethyl-4-isopropyl-Δ^1-cyclohexen

Beide Reaktionen zusammengenommen ergeben die Umwandlung des Borneols in das Camphen:



Borneol — Camphen

Die verschiedene Lage der Doppelbindung beim Camphen beruht jedenfalls auf einer nachträglichen Bindungsverschiebung zugunsten eines stabileren Systems, wie ja auch das Isopropylidencyclopentan unter der Einwirkung der wasserabspaltenden Mittel in Δ^1-Isopropylcyclopenten umgewandelt wird.

Daß der Übergang der beiden monocyclischen Pinakolinalkohole in die ungesättigten Kohlenwasserstoffe nur zum Teil mit einer Ringveränderung verbunden ist, die Umwandlung des Borneols in Camphen dagegen nahezu quantitativ in diesem Sinne verläuft, erklärt sich ungezwungen dadurch, daß von den die Ringveränderung bewirkenden Faktoren bei den monocyclischen Alkoholen nur je einer zur Geltung kommt, während beim Borneol beide in dem gleichen Sinne wirken.

Damit dürfte wohl die bei der Umwandlung des Borneols in das Camphen stattfindende Atomverschiebung in einleuchtender Weise auf die schon lange bekannte,

Digitized by Google

bei der Wasserabspaltung aus dem Pinakolinalkohol beobachtete Umlagerung zurückgeführt sein.

Es liefern diese Analogien gleichzeitig eine vortreffliche, auf ganz neuer Grundlage beruhende Bestätigung der zuerst von G. Wagner[1]) aufgestellten Camphenformel, wenigstens soweit es das Kohlenstoffskelett angeht. Das Vorliegen einer semicyclischen Doppelbindung, die aus diesen Reaktionen nicht entnommen werden kann, ist in neuester Zeit von E. Buchner[2]) in überzeugender Weise dargetan worden, so daß die Konstitution des Camphens jetzt wohl als ziemlich sicher bewiesen gelten kann.[3])

Von einer vollkommenen Lösung des Problems über den Umwandlungsmechanismus des Borneols in das Camphen wird man jedoch erst dann sprechen können, wenn es gelungen ist, den Mechanismus der bei dem Übergang des Pinakolinalkohols in das Tetramethyläthylen stattfindenden Umlagerung aufzuklären.

Man hat zur Erklärung dieser Radikalwanderung angenommen[4]), daß aus dem Pinakolinalkohol zunächst unter Wasserabspaltung ein unbeständiges Trimethylen-

[1]) Journ. russ. phys. chem. Ges. **31**, 680 (1899).

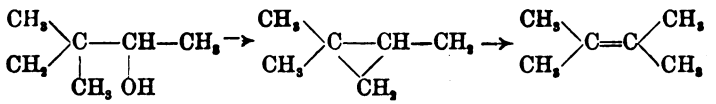
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 759, 2108 (1913).

[3]) Einige Schwierigkeit bildet nur eine plausilbe Erklärung für die Umwandlung des Camphens in die *Camphensäure*, deren Konstitution durch die neuesten Untersuchungen [Hintikka, Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 512 (1914); Lipp, ebenda **47**, 871 (1914); Komppa, ebenda **47**, 933 Anm. (1914)] definitiv bewiesen ist. Auf Grund der von mir beobachteten auffallend leicht erfolgenden Ringerweiterung bei der Wasserabspaltung aus cyclischen Pinakonen [diese Annalen **376**, 152 (1910); **396**, 200 (1913)] halte ich einen ähnlichen Reaktionsverlauf auch bei der Oxydation des Camphens zur Camphensäure für sehr wahrscheinlich [vgl. Lipp, diese Annalen **399**, 246 Anm. 2 (1913)]. Allerdings dürfte in diesem Falle nicht das Camphenglykol, sondern das demselben entsprechende, wahrscheinlich primär entstehende Äthylenoxyd den Ausgangspunkt für die Umlagerung bilden. Ich beabsichtige, diese Annahme experimentell zu prüfen.

[4]) Zelinsky u. Zelikow, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3251 (1901).

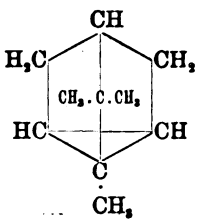
Digitized by Google

derivat entsteht, das hierauf an anderer Stelle wieder aufgespalten wird:



Speziell zur Erklärung der Umwandlung des Borneols in das Camphen ist die Zwischenbildung eines Trimethylenderivates wiederholt herangezogen worden.

Demgegenüber ist bereits von anderer Seite[1]) darauf hingewiesen, daß der unter dieser Annahme als Zwischenprodukt auftretende tricyclische Kohlenwasserstoff



vollkommen symmetrisch gebaut ist. Das Camphen müßte also, wenn seine Bildung über diese Zwischenstufe erfolgte, optisch-inaktiv sein, was jedoch in der Regel nicht zutrifft.[2])

Es ist ferner von Montagne[3]) experimentell nachgewiesen worden, daß die Übertragung dieser Theorie auf aromatische Pinakolinalkohole zu Konsequenzen führt, die mit den Tatsachen in Widerspruch stehen.

---

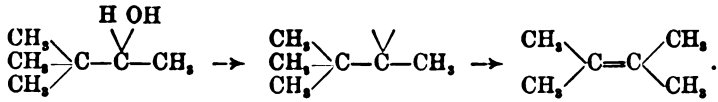
[1]) Semmler, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1018 (1902).

[2]) Auffallenderweise ist das aus optisch-aktivem *Isoborneol* gewonnene Camphen stets inaktiv [vgl. P. Lipp, Kunststoffe **1**, 7 (1911)]. Es erscheint jedoch kaum angängig, für diese Umwandlung einen anderen Reaktionsmechanismus anzunehmen, als für die Bildung von Camphen aus Pinenchlorhydrat, wobei stets ein aktives Produkt erhalten wird. Man wird daher die optische Inaktivität des Camphens aus Isoborneol wohl eher auf eine allerdings auffallend leicht verlaufende Racemisation zurückführen müssen, vorausgesetzt, daß die heute allgemein angenommene Formel des Isoborneols richtig ist.

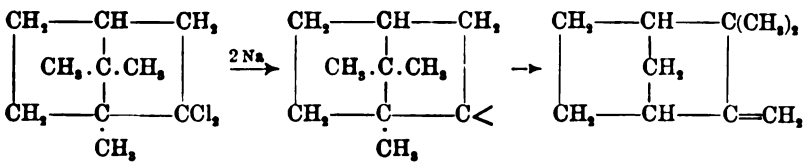
[3]) Rec. trav. chim. d. P. B. **25**, 379 (1906).

Digitized by Google

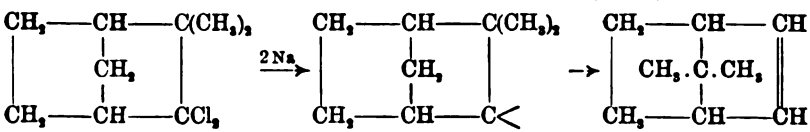
Der Wahrheit am nächsten scheint mir Tiffeneau[1]) gekommen zu sein, nach dessen Ansicht die Wasserabspaltung aus dem Pinakolinalkohol am gleichen Kohlenstoffatom stattfindet, worauf der Valenzausgleich unter Radikalwanderung erfolgt:



Diese Auffassung dürfte jedenfalls für die analog verlaufenden Umwandlungen des Camphendichlorids in Camphen[2]),



und des Camphenilondichlorids in Apobornylen[3])



beim Behandeln mit metallischem Natrium die wahrscheinlichste sein. In diesen Fällen ist die Annahme einer intermediären Bildung eines Trimethylenringes unbedingt zu verwerfen.

Die beiden Reaktionen zeigen ferner die bemerkenswerte gemeinsame Erscheinung, daß die Umlagerung gleichzeitig von einer Bindungsverschiebung begleitet ist.

---

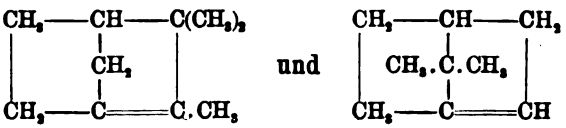
[1]) Revue générale des sciences pures et appliqués **18**, 583 (1907). Das Auftreten derartiger nicht existenzfähiger Zwischenprodukte mit zweiwertigem Kohlenstoff- oder einwertigem Stickstoffatom ist neuerdings von Stieglitz und Schroeter auch für die Hofmann-Curtiussche und Beckmannsche Umlagerung sowie damit verwandte intramolekulare Atomverschiebungen sehr wahrscheinlich gemacht worden [Amer. chem. Journ. **18**, 751 (1896); **29**, 49 (1903); Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2336, 3356 (1909)].

[2]) Kachler u. Spitzer, diese Annalen **200**, 340 (1880).

[3]) Hintikka u. Komppa, diese Annalen **387**, 296 (1912).

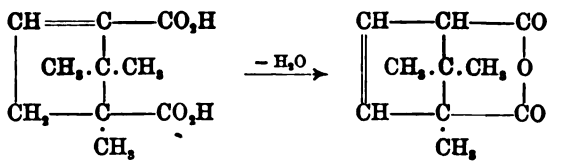
Digitized by Google

Die beiden wahrscheinlich primär entstehenden Kohlenwasserstoffe



sind unbeständig und haben das Bestreben, unter Verschiebung der Doppelbindung in eine stabilere Form überzugehen.

Es handelt sich in diesen Fällen um eine analoge Erscheinung wie bei der Anhydridbildung der Dehydrocamphersäure, wobei, ebenfalls unter Bindungsverschiebung, das Isodehydrocamphersäureanhydrid entsteht:



Daß diese zunächst auffallende Erscheinung auf Grund stereochemischer Betrachtungen leicht zu verstehen ist, ist kürzlich von J. Bredt[1]) gezeigt worden, auf dessen ausführliche Darlegungen ich hier verweise.

Es erscheint fast überflüssig, zum Schlusse darauf hinzuweisen, daß die in der vorliegenden Arbeit für die Umwandlung des Borneols in Camphen angestellten Betrachtungen ohne weiteres auf die bei der Bildung des Fenchens aus dem Fenchylalkohol sich abspielenden Vorgänge übertragen werden können.

Der spezielle Teil der vorliegenden Arbeit zerfällt in folgende drei Abschnitte:

I. Über den Verlauf der Wasserabspaltung aus dem *2,2-Dimethylcyclohexanol-1*, mitbearbeitet von H. Probst.[2])

---

[1]) Diese Annalen **395**, 28 (1913); vgl. auch Moycho und Zienkowky, ebenda **340**, 26, 50 (1905).

[2]) Inaug.-Diss., Bonn 1913.

Digitized by Google

II. Über den Verlauf der Wasserabspaltung aus dem *3-Isopropyl-1,1-methyl-α-oxäthylcyclopentan*, mitbearbeitet von W. Mühlendyk.[1])

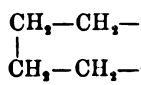
III. Darstellung des *1,1-Methylacetylcyclopentans*, mitbearbeitet von W. Mühlendyk.

Spezieller Teil.

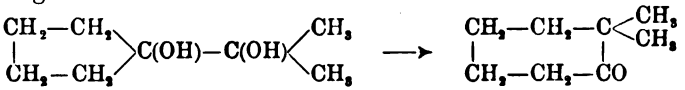
I. Über den Verlauf der Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol-1.

(Mitbearbeitet von *H. Probst.*).

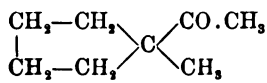
2,2-Dimethylcyclohexanol-1.



Das 2,2-Dimethylcyclohexanol-1 kann leicht durch Reduktion des entsprechenden Ketons mit Natrium und feuchtem Äther gewonnen werden. Letzteres habe ich vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit W. Unkel[2]) durch Pinakolinumlagerung des as-Dimethyltetramethylenglykols dargestellt:



Da die absolute Reinheit und Einheitlichkeit des als Ausgangsmaterial für die folgende Untersuchung verwendeten 2,2-Dimethylcyclohexanons von besonderer Wichtigkeit ist, mögen einige Bemerkungen hierüber vorangeschickt werden. Vor allem galt es die Abwesenheit des 1,1-Methylacetylcyclopentans



zu erweisen, dessen Entstehung aus dem obengenannten Pinakon a priori ebenfalls möglich ist. Dieser Nachweis wurde dadurch wesentlich erleichtert, daß es gelang, das

[1]) Inaug.-Diss., Bonn 1914.

[2]) Diese Annalen 376, 152 (1910).

Digitized by Google

1,1-Methylacetylcyclopentan auf anderem Wege zu synthetisieren (vgl. Abschnitt III), so daß dessen Eigenschaften direkt mit denjenigen des 2,2-Dimethylcyclohexanons-1 verglichen werden konnten. Da es sich zeigte, daß das Semicarbazon des 1,1-Methylacetylcyclopentans schon in kaltem Methylalkohol recht leicht löslich ist, in dem sich das Semicarbazon des 2,2-Dimethylcyclohexanons nur schwer löst, so wurde das gesamte für die folgenden Versuche verwendete 2,2-Dimethylcyclohexanon sorgfältig über dessen vortrefflich krystallisierendes Semicarbazon gereinigt. Wir fanden den Schmelzpunkt des Semicarbazons etwas höher als früher angegeben, nämlich bei 200—201°. Das aus dem Semicarbazon regenerierte Keton zeigte folgende Eigenschaften:

Siedep. 172,4—172,5°; $Siedep._{14}$ 59,4°; d_4^{20} = 0,9134;
n_D^{20} = 1,44864; $Molref._D$ ber. 36,95, gef. 37,01.

Diese Zahlen stehen in vorzüglicher Übereinstimmung mit meinen früheren Beobachtungen:

Siedep. 170,2—170,4°; $Siedep._{14}$ 59,5°; d_4^{20} = 0,913;
n_D^{20} = 1,44744; $Molref._D$ gef. 36,94.

Die geringe Abweichung im Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck erklärt sich daraus, daß der Siedepunkt damals durch Sieden unter Rückfluß bestimmt war, jetzt dagegen durch direkte Destillation.

Inzwischen ist das 2,2-Dimethylcyclohexanon von Auwers und Lange[1]) ausgehend vom o-Kresol durch eine Reihe von Umwandlungen ebenfalls dargestellt worden. Sie beobachteten folgende Eigenschaften:

Siedep. 172—172,5°; $Siedep._{14,5}$ 62,5°; d_4^{20} = 0,914.
n_D^{20} = 1,4486.

Die Übereinstimmung in den Konstanten ist also vorzüglich. Die geringe Abweichung hinsichtlich des Siedepunktes unter vermindertem Druck darf wohl auf eine etwas verschiedene Ausführung der Destillation zurückgeführt werden. Den Schmelzpunkt des Semicarb-

[1]) Diese Annalen **401**, 303 (1913).

Digitized by Google

azons fanden Auwers und Lange bei 197—198°. Eine uns freundlich überlassene Probe desselben ergab mit unserem Präparat keine Schmelzpunktserniedrigung.

Danach darf die Reinheit des für die folgenden Versuche verwendeten 2,2-Dimethylcyclohexanons als einwandfrei bezeichnet werden.

Zur Umwandlung in das 2,2-Dimethylcyclohexanol werden 68 g 2,2-Dimethylcyclohexanon in 700 ccm Äther gelöst und mit 76 g drahtförmigen Natriums unter langsamem Zutropfen gesättigter Kaliumcarbonatlösung und öfterem Umschütteln reduziert. Ist alles Natrium verbraucht, so wird die ätherische Schicht abgehoben, die wäßrig-alkalische Lösung nochmals ausgeäthert, die Ätherlösungen über Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert. Das *2,2-Dimethylcyclohexanol-1* geht als dickflüssiges, farbloses Öl unter 13 mm Druck bei 72,2° konstant über. Die Ausbeute beträgt 64,5 g, ist also nahezu quantitativ. Das 2,2-Dimethylcyclohexanol ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig; beim Abkühlen erstarrt es leicht und vollständig zu einer strahlig krystallinischen Masse; der Erstarrungspunkt liegt bei 8°. Es besitzt einen intensiven, für die Pinakolinalkohole charakteristischen pfeffermünz- und schimmelartigen Geruch.

$d_4^{20} = 0{,}9225$; $n_D^{20} = 1{,}46481$.
0,1970 g gaben 0,5405 CO_2 und 0,2183 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{16}O$	Gef.
C	74,92	74,83
H	12,59	12,4
Molref.$_D$	38,47	38,39

Das 2,2-Dimethylcyclohexanol-1 ist vor kurzem ebenfalls von Auwers und Lange beschrieben worden. Die von ihnen mitgeteilten physikalischen Konstanten,

Siedep.$_{14}$ 77—78°; $d_4^{20} = 0{,}929$; $n_D^{20} = 1{,}46521$,

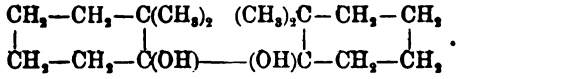
weichen von den von mir beobachteten Zahlen erheblich ab. Es ist dies darauf zurückzuführen, daß das von den genannten Autoren erhaltene Präparat nach ihren

Digitized by Google

eigenen Angaben nicht ganz rein gewesen ist, da es beim Abkühlen nicht vollkommen erstarrte.

Durch Einwirkung von gasförmiger Bromwasserstoffsäure auf das 2,2-Dimethylcyclohexanol-1 läßt sich kein einheitlich siedendes *Bromid* erhalten. Es vollzieht sich bereits unter diesen Bedingungen eine teilweise Umlagerung unter Wanderung einer Methylgruppe.[1])

Bei der Reduktion des 2,2-Dimethylcyclohexanons bildet sich neben dem 2,2-Dimethylcyclohexanol stets in geringer Menge das entsprechende *Pinakon*,



Dasselbe krystallisiert aus Ligroin in großen durchsichtigen Tafeln vom Schmelzp. 85°.

Zur besseren Charakterisierung haben wir das *Phenylurethan des 2,2-Dimethylcyclohexanols*, $C_8H_{15}O.CO.NHC_6H_5$ dargestellt. Dasselbe bildet sich leicht beim kurzem Erwärmen des Alkohols mit Phenylisocyanat. Es krystallisiert aus Alkohol in flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 84—85°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich.

0,1196 g gaben 5,8 ccm Stickgas bei 19° und 768 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{21}O_2N$	Gef.
N	5,67	5,69

Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol-1.

Die Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol läßt sich mit Kaliumbisulfat, wäßriger und wasserfreier Oxalsäure, Aluminiumoxyd, am besten jedoch mit Chlorzink bewirken. Zu diesem Zwecke wird das 2,2-Dimethylcyclohexanol mit der doppelten Menge gepulverten Chlorzinks am Rückflußkühler im Paraffinbade auf etwa 190° erhitzt, kurze Zeit im Sieden erhalten und dann über frisch zugegebenem Chlorzink (etwa ein Viertel

[1]) Vgl. Tissier, Ann. chim. et phys. [6] 29, 359 (1893). Michael, diese Annalen 379, 263 (1911). Francke, Wiener Monatsh. 34, 1893 (1913). Richard, Zentralbl. 1911 I, 60.

Digitized by Google

der angewandten Menge) abdestilliert. Der so gewonnene Kohlenwasserstoff wird mit Chlorcalcium getrocknet, zur endgültigen Reinigung über metallischem Natrium erhitzt und hierauf im Ladenburgschen Kolben abdestilliert. Der Kohlenwasserstoff geht zwischen 131,5—137,5° als farbloses, schwach terpenartig riechendes, dünnflüssiges Öl über. Die Ausbeute beträgt etwa 85 Proz. d. Theorie.

0,2145 g gaben 0,6844 CO_2 und 0,2494 H_2O.

	Ber. für C_8H_{14}	Gef.
C	87,18	87,02
H	12,82	13,01

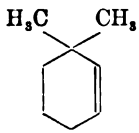
Die physikalischen Konstanten des Kohlenwasserstoffs weisen bei Verwendung verschiedener wasserabspaltender Mittel nur geringe Differenzen auf:

I. $d_4^{20} = 0{,}8131$; $n_D^{20} = 1{,}45384$.
II. $d_4^{20} = 0{,}8148$; $n_D^{20} = 1{,}45454$.
III. $d_4^{20} = 0{,}8162$; $n_D^{20} = 1{,}45534$.

	Ber. für C_8H_{14}	Gef. I	Gef. II	Gef. III
Molref.$_D$	36,48	36,66	36,62	36,62

Präparat I war mittelst Kaliumbisulfat, die Präparate II und III mittelst Chlorzink dargestellt.

Der wenig konstante Siedepunkt zeigt, daß kein einheitlicher Kohlenwasserstoff vorliegt. Es läßt sich ferner aus dem Siedepunkt direkt entnehmen, daß das normale Wasserabspaltungsprodukt des 2,2-Dimethylcyclohexanols, das 1,1-Dimethyl-Δ^2-cyclohexen



nicht, oder doch nur in ganz untergeordnetem Maße entstanden ist. Dieser Kohlenwasserstoff, der von Crossley[1]) allerdings im Gemenge mit dem Δ^3-Isomeren dargestellt worden ist, siedet bei 117—117,5°. Ähnlich liegt auch der Siedepunkt des 1,1-Dimethyl-Δ^3-cyclo-

[1]) Journ. chem Soc. 87, 1499 (1905); 89, 1556 (1907).

Digitized by Google

hexens (119,5—120,2°)[1]) und des 1,1-Dimethylcyclohexans (119°).[2])

Eine Trennung des bei der Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol erhaltenen Kohlenwasserstoffgemisches durch fraktionierte Destillation ließ sich bei den geringen Siedepunktsdifferenzen nicht ausführen. Dagegen liefert der eine dieser Kohlenwasserstoffe ein sehr charakteristisches, leicht abscheidbares *Dibromid*, der zweite, in geringerer Menge entstehende, ein schwer lösliches, recht beständiges *Nitrosochlorid*.

Untersuchung des Dibromids.

Zur Gewinnung des *Dibromids* läßt man zu einer Auflösung von 33 g Kohlenwasserstoff in 60 ccm trocknem Chloroform unter Ausschluß der Feuchtigkeit und guter Kühlung 48 g Brom in 60 ccm Chloroform langsam aus einem Kapillartrichter zutropfen. Die angewandte Brommenge wird gerade entfärbt. Das Chloroform wird hierauf im Vakuum abdestilliert und das zurückbleibende krystallinische Dibromid nach vorherigem, starkem Abkühlen rasch abgesogen und auf Ton gestrichen. Erhalten 45 g, entsprechend 55 Proz. der Theorie. Die Menge an krystallinischem Dibromid dürfte in Wirklichkeit größer sein, da stets ein Teil in dem nebenher entstehenden flüssigen Dibromid gelöst bleibt. Das Dibromid krystallisiert aus wenig Alkohol oder Aceton in farblosen, charakteristischen, farnkrautartig verzweigten Nadeln vom Schmelzpunkt etwa 150°. Es ist leicht flüchtig und besitzt einen campherartigen Geruch. Beim Reiben ballt es sich ähnlich wie Campher zusammen zusammen und kann nur unter Zusatz von einigen Tropfen Äther pulverisiert werden. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. In nicht ganz reinem Zustande wird es bald dunkel und verschmiert.

[1]) E. Lange, Inaug.-Diss., Greifswald 1913.

[2]) Crossley, Journ. chem. Soc. 87, 1487 (1905); Zelinsky, Zentralbl. 1913 II, 2126.

Digitized by Google

0,3057 g gaben 0,4259 AgBr.

	Ber. für $C_8H_{14}Br_2$	Gef.
Br	59,21	59,33

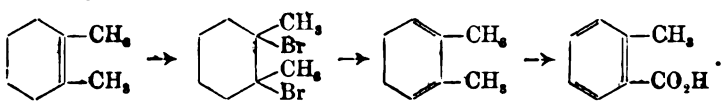
Erwärmt man das Dibromid mit der vierfachen Menge Chinolin auf 190°, so geht es unter Abspaltung von 2 Mol. HBr in einen zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoff von folgenden Eigenschaften über.

Siedep. 134—137°; $d_4^{18} = 0{,}8373$; $n_D^{18} = 1{,}46928$.

	Ber. für C_8H_{12}	Gef.
Molref.$_D$	36,01	35,99

Bei der Oxydation dieses Kohlenwasserstoffs mit verdünnter Salpetersäure entsteht glatt o-Toluylsäure. Man erhitzt zu diesem Zweck 1 ccm des Kohlenwasserstoffs mit 10 ccm Wasser und 5 ccm konz. Salpetersäure im Einschmelzrohr $^3/_4$ Stunden auf 140—150°. Das sich beim Erkalten abscheidende Öl wird bald krystallinisch. Die Krystalle werden abgesogen, durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure von anhaftenden Nitroverbindungen befreit, und hierauf aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält farblose Krystallnadeln vom Schmelzp. 105°. Der Schmelzpunkt wurde durch Zusatz reiner o-Toluylsäure nicht geändert.

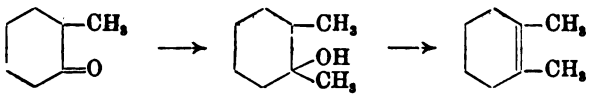
Die Entstehung der o-Toluylsäure beweist, daß in dem durch Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol-1 entstehenden Kohlenwasserstoffgemisch zur Hauptsache ein *Tetrahydro-o-xylol* vorliegt. Nimmt man an, was von vornherein am wahrscheinlichsten ist, daß sich die Doppelbindung zwischen den beiden methylierten Kohlenstoffatomen befindet, so ist die Bildung der o-Toluylsäure durch folgende Formelreihe wiederzugeben:



Um zu beweisen, daß in der Tat in dem dem Dibromid entsprechenden Kohlenwasserstoff das 1,2-Dimethyl-Δ^1-cyclohexen vorliegt, haben wir den Kohlenwasserstoff durch Wasserabspaltung aus dem leicht aus

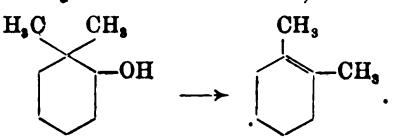
Digitized by Google

1,2-Methylcyclohexanon und Methylmagnesiumjodid erhältlichen 1,2-Dimethylcyclohexanol-1 dargestellt:



Das aus dem so erhaltenen 1,2-Dimethyl-Δ^1-cyclohexen dargestellte Dibromid erwies sich in Schmelzpunkt und der charakteristischen Krystallform mit dem oben beschriebenen Dibromid vollständig identisch.

Es ist damit nachgewiesen, daß bei der Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol-1 zur Hauptsache unter Wanderung einer Methylgruppe das 1,2-Dimethyl-Δ^1-cyclohexen entsteht[1]):



Das *1,2-Dimethylcyclohexanol-1* sowie das aus demselben durch Wasserabspaltung entstehende *1,2-Dimethyl-Δ^1-cyclohexen* ist bereits von verschiedenen Seiten beschrieben worden.

Wir fanden den Siedepunkt des 1,2-Dimethylcyclohexanols-1 bei 61—63° unter 14 mm Druck (Sabatier und Mailhe: 166°).[2])

[1]) In der Literatur finden sich bereits einige Beispiele für eine ähnliche Abwanderung eines Methyls von einer gem-Dimethylgruppe. Siehe z. B. Crossley [Journ. chem. Soc. **89**, 875 (1906)], Übergang des 1,1-Dimethyldihydroresorcins in Dichlor-o-xylol; ferner die Bildung des 1,2-Dimethyl-$\Delta^{2,5}$-cyclohexadiens aus 1,3-Diamino-5,5-dimethylcyclohexan durch Destillation des Phosphats [Harries und Antoni, diese Annalen **328**, 96 (1903); Crossley, Journ. chem. Soc. **95**, 930 (1909)]. Vgl. auch die Arbeiten von Blaise und Courtot, Bull. Soc. chim. [3] **35**, 589 (1906). In der Terpenreihe sind Wanderungen einer Methylgruppe beobachtet bei der Bromierung des Cyclogeraniolens [Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2432 (1899)], bei der Umwandlung der α- in die β-Campholytsäure, der α- in β-Campholensäure, der Camphansäure in die Isolauronolsäure (Zentralbl. **1912** I, 1003) und ähnlichen Reaktionen.

[2]) Compt. rend. **141**, 21 (1905).

Digitized by Google

In der folgenden Tabelle stellen wir die von verschiedenen Seiten am 1,2-Dimethyl-Δ^1-cyclohexen beobachteten physikalischen Konstanten zusammen:

	Siedep.	d	n_D	Molref.$_D$ ber. 36,48
Sabatier und Mailhe Compt. rend. **141**, 21 (1905).	132°	0,841 (0°)	—	—
Zelinsky und Gorsky, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2634 (1908)	135,5—136,5°	0,822 (20°)	1,458 (20°)	36,56
Wallach, diese Annalen **396**, 279 (1913)	135—137°	0,824 (20°)	1,4587 (21,5°)	36,51
Eigene Beobachtungen	136—137,5°	0,824 (20°)	1,460 (20°)	36,60

Die von uns beobachteten Konstanten können keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen, da, wie sich leider erst nach Abschluß der vorliegenden Versuche herausstellte, das von der Firma Poulenc frères bezogene 1,2-Methylcyclohexanon erhebliche Mengen (10 bis 15 Proz.) Cyclohexanon[1]) enthielt. Der auffallend niedrige von Sabatier und Mailhe beobachtete Siedepunkt darf wohl auf die gleiche Ursache zurückgeführt werden.

Auch das aus dem Dibromid durch Bromwasserstoffentziehung gewonnene, weiter oben beschriebene *1,2-Dimethyl-$\Delta^{2,5}$-cyclohexadien* ist vor kurzem von Haworth[2]) auf anderem Wege dargestellt worden. Es beansprucht insofern einiges Interesse, als nach den Untersuchungen von Piccard[3]) der aus dem Cantharidin durch Abbau entstehende Kohlenwasserstoff, das sogenannte Cantharen, als ein Dihydro-o-xylol anzusprechen ist. Die Eigen-

[1]) Das Cyclohexanon läßt sich leicht mit Hilfe seiner schwer löslichen Dicinnamylidenverbindung erkennen; vgl. Wallach, Terpene und Campher, I. Aufl., S. 438.

[2]) Journ. chem. Soc. **103**, 1242 (1913); vgl. auch Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **46**. 2993 (1913).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 2122 (1878); **12**, 578 (1879); **19**, 1406 (1886); Meyer, Wiener Monatsh. **18**, 393 (1897).

Digitized by Google

schaften des 1,2-Dimethyl-$\Delta^{2,6}$-cyclohexadiens sind in der Tat denjenigen des Cantharens sehr ähnlich. Wie dieses polymerisiert es sich leicht und absorbiert lebhaft den Luftsauerstoff unter Verharzung. Allerdings ist zu bemerken, daß das von uns aus dem Dibromid gewonnene 1,2-Dimethyl-$\Delta^{2,6}$-cyclohexadien trotz der guten Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Molekularrefraktion nicht ganz einheitlich ist. Es enthält vielmehr neben dem zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoff noch erhebliche Mengen 1,2-Dimethyl-Δ^{1}-cyclohexen, wie wir durch Darstellung des charakteristischen Dibromids leicht nachweisen konnten. Es entspricht das vollkommen den von Harries[1]) und anderen über die Abspaltung von Bromwasserstoff mittelst Chinolin gemachten Erfahrungen. Stets wird ein Teil des Broms einfach durch Wasserstoff substituiert.

Untersuchung des Nitrosochlorids.

Wie schon hervorgehoben, ist das 1,2-Dimethyl-Δ^{1}-cyclohexen nicht das einzige Produkt der Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol-1. Vielmehr entsteht neben demselben in geringer Menge ein zweiter Kohlenwasserstoff, der sich leicht in Form seines schwerlöslichen *Nitrosochlorids* abscheiden läßt. Wir verfuhren zu seiner Darstellung folgendermaßen:

Zu einem Gemisch von 8,4 ccm Kohlenwasserstoff, 20 ccm Eisessig und 7,6 ccm Amylnitrit läßt man unter guter Kühlung und beständigem Umschütteln mittelst eines Kapillarhebers 17 ccm rauchende Salzsäure in 17 ccm Eisessig innerhalb $1^{1}/_{2}$ Stunden zutropfen. Es fällt zuerst das Nitrosochlorid des 1,2-Dimethyl-Δ^{1}-cyclohexens als dunkelblaues Öl aus, später beginnt dann

[1]) Harries, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 693 (1909); **45**, 809 (1912). Baeyer, diese Annalen **278**, 108 (1893). Es handelt sich hierbei wahrscheinlich um einen jener intramolekular verlaufenden Oxydations- und Reduktionsprozesse, wie sie neuerdings von Wallach [diese Annalen **395**, 74 (1913)] untersucht worden sind.

Digitized by Google

die Abscheidung des krystallinischen Nitrosochlorids. Nachdem die ganze Salzsäuremenge zugegeben ist, läßt man noch einige Zeit in der Kälte stehen und fügt dann einige Tropfen Aceton hinzu, bis das ölige Nitrosochlorid gerade in Lösung gegangen ist. Die Krystalle werden abgesogen und mit Alkohol gewaschen. Das so erhaltene Nitrosochlorid bildet farblose Nadeln, die geschichtet einen blauen Schimmer zeigen. Schmelzp. 88°. Ausbeute 1,4 g entsprechend 12,8 Proz.

Da die Nitrosochloride im allgemeinen infolge ihrer leichten Zersetzlichkeit zur Charakterisierung weniger geeignet sind, haben wir dasselbe durch Erwärmen mit Piperidin in alkoholischer Lösung in das entsprechende *Nitrolpiperidid*, $C_8H_{14}.NO.NC_5H_{10}$, verwandelt. Dasselbe krystallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 93,5°.

0,0977 g gaben 10,4 ccm Stickgas bei 19° und 764 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{24}ON_2$	Gef.
N	12,52	12,51

Durch Erwärmen des Nitrosochlorids mit Natriumacetat und Eisessig[1]) und darauffolgende Spaltung des entstandenen Oxims mit verdünnter Schwefelsäure kann dasselbe in ein *Keton* umgewandelt werden. Das so erhaltene Keton besitzt die Zusammensetzung $C_8H_{12}O$ und erweist sich durch sein Verhalten gegenüber Brom und Kaliumpermanganat als ungesättigt. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig und besitzt einen intensiven, pfefferminzartigen Geruch. Das sich rasch bildende *Semicarbazon* bildet aus Methylalkohol kleine, zu Warzen vereinigte Nädelchen vom Schmelzp. 203—204°.

0,1024 g gaben 21,66 ccm Stickgas bei 15° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{15}ON_3$	Gef.
N	24,89	24,94

Da die Menge des zur Verfügung stehenden Ketons zu gering war, um einen Abbau zu bekannten Verbin-

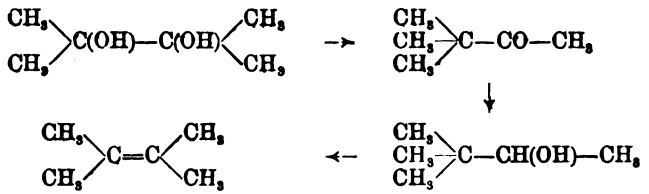
[1]) Wallach, diese Annalen 360, 42 (1908).

Digitized by Google

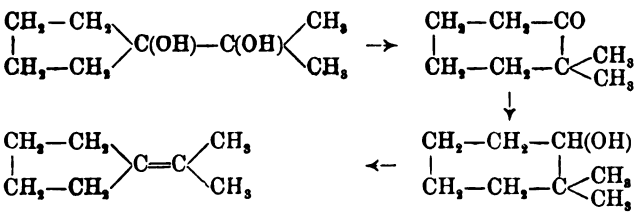
dungen mit Sicherheit zu gewährleisten, versuchten wir die in Frage kommenden Verbindungen auf anderem Wege synthetisch aufzubauen.

Wir gingen dabei von folgender Überlegung aus:

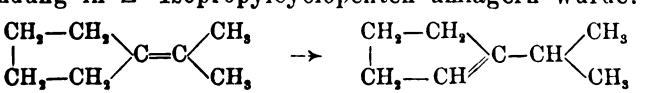
Das Pinakon kann über das Pinakolin und den Pinakolinalkohol in das dem Pinakon analog gebaute Tetramethyläthylen umgewandelt werden:



Es erschien danach eine analoge Reaktionsfolge beim as-Dimethyltetramethylenglykol nicht ausgeschlossen, die über das 2,2-Dimethylcyclohexanon und 2,2-Dimethylcyclohexanol zurück zum Isopropylidencyclopentan führen mußte:



Hierbei war zu berücksichtigen, daß sich das Isopropylidencyclopentan, falls es überhaupt entstand, unter der Einwirkung des zur Wasserabspaltung verwendeten Chlorzinks unter Verschiebung der semicyclischen Doppelbindung in Δ^1-Isopropylcyclopenten umlagern würde:

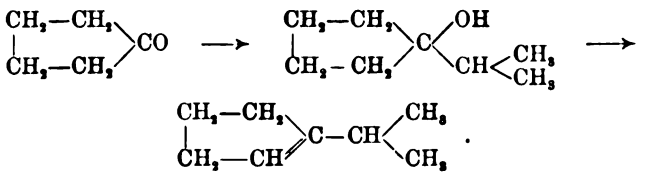


Es konnte danach bei der Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol das Auftreten des Δ^1-Isopropylcyclopentens erwartet werden.

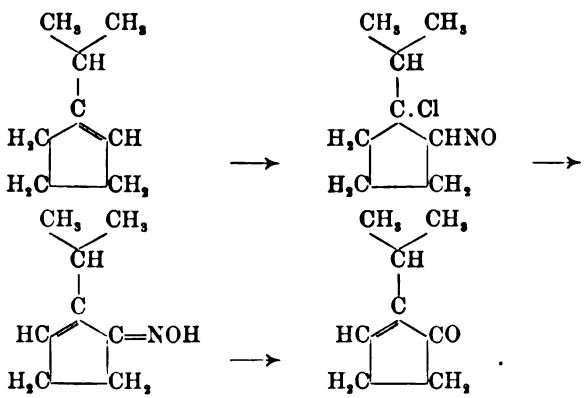
Wir haben daher das *Δ^1-Isopropylcyclopenten* durch Kondensation von Cyclopentanon mit Isopropylmagnesium-

Digitized by Google

jodid und darauffolgende Wasserabspaltung aus dem zunächst entstehenden *1,1-Isopropylcyclopentanol* dargestellt:



Das aus dem Δ^1-Isopropylcyclopenten leicht erhältliche Nitrosochlorid erwies sich nun in der Tat identisch mit dem aus dem Wasserabspaltungsprodukt des 2,2-Dimethylcyclohexanols gewonnenen Präparate. Ebenso zeigten die aus beiden Nitrosochloriden durch Umsetzung mit Piperidin dargestellten Nitrolpiperidide in Löslichkeit, Krystallform und Schmelzpunkt so vollkommene Übereinstimmung, daß an ihrer Identität nicht gezweifelt werden kann. Endlich konnte das Nitrosochlorid in gleicher Weise wie oben angegeben in das ungesättigte Keton $C_8H_{12}O$ umgewandelt werden. Dasselbe ist nunmehr als *2-Isopropyl-Δ^2-cyclopentenon* anzusprechen und seine Bildung durch folgendes Schema wiederzugeben:



Das 2-Isopropyl-Δ^2-cyclopentenon ist bindungsisomer mit dem kürzlich von Wallach[1]) dargestellten 2-Iso-

[1]) Diese Annalen **394**, 368 (1912).

Digitized by Google

propylidencyclopentanon und stellungsisomer mit dem Tanacetophoron[1]) oder 3-Isopropyl-Δ^2-cyclopentenon.

Bei der Darstellung des Δ^1-Isopropylcyclopentens haben wir einige erwähnenswerte Beobachtungen gemacht:

Die Kondensation von Isopropylmagnesiumjodid mit Cyclopentanon verläuft überraschend schlecht. Aus 70 g Cyclopentanon, 150 g Isopropyljodid und 21 g Magnesium erhielten wir nur 16 g noch nicht ganz reines *1,1-Isopropylcyclopentanol* als farbloses, stark pfefferminzartig riechendes Öl vom Siedep. 73° unter 16 mm Druck.

0,1672 g gaben 0,4609 CO_2 und 0,1904 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{16}O$	Gef.
C	74,93	75,18
H	12,58	12,74

Das Hauptreaktionsprodukt bildet ein schwach gelblich gefärbtes, intensiv riechendes Öl vom Siedepunkt 115—120° unter 10—11 mm Druck. Die Verbindung erweist sich gegenüber Brom und Kaliumpermanganat als ungesättigt und liefert ein *Oxim* vom Schmelzp. 126°.

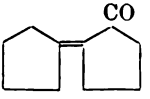
0,1543 g gaben 0,4514 CO_2 und 0,1329 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{14}O$	Gef.
C	79,85	79,79
H	9,40	9,64

$d_4^{20} = 1{,}0091$, $n_D^{20} = 1{,}51883$.

	Ber. für $C_{10}H_{14}O$	Gef.
Molref.$_D$	43,52	45,14

Diese Daten lassen die Verbindung zweifellos als das bereits mehrfach beschriebene[2]) *2-Cyclopentylidencyclopentanon*



[1]) Semmler, Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 3350 (1892); **30**, 439 (1897).

[2]) Wislicenus, diese Annalen **275**, 313 (1893); Wallach, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2963 (1896), diese Annalen **389**, 178 (1912).

Digitized by Google

erkennen, entstanden durch Wasserabspaltung aus zwei Molekülen Cyclopentanon. Das Isopropylmagnesiumjodid hat also in diesem Falle hauptsächlich als Kondensationsmittel gewirkt. Wie weiter unten gezeigt wird, tritt die gleiche Nebenreaktion, wenn auch in weit geringerem Grade, auch bei der Kondensation von Methylmagnesiumjodid mit Cyclopentanon auf.[1])

Das aus dem 1,1-Isopropylcyclopentanol durch Erhitzen mit Chlorzink erhaltene *Δ^1-Isopropylcyclopenten*[2]) bildet ein terpenartig riechendes, leicht flüchtiges Öl vom Siedep. 131,4—133,4°.

$d_4^{20} = 0{,}8141$, $n_D^{20} = 1{,}45064$.

0,1501 g gaben 0,4787 CO_2 und 0,1746 H_2O.

	Ber. für C_8H_{14}	Gef.
C	87,18	86,98
H	12,82	13,01
Molref.$_D$	36,48	36,39

Aus den vorstehenden Versuchen folgt, daß der bei der Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol entstehende Kohlenwasserstoff aus einem Gemisch von 1,2-Dimethyl-Δ^1-cyclohexen und Δ^1-Isopropylcyclopenten besteht.[3])

Da die Ausbeute an Nitrosochlorid aus reinem Δ^1-Isopropylcyclopenten 50—60 Proz. beträgt, so ergibt sich aus den oben mitgeteilten Zahlen das Mengenverhältnis von Δ^1-Isopropylcyclopenten zu 1,2-Dimethyl-Δ^1-cyclohexen wie etwa 1:3.

Diese Schlußfolgerungen werden bestätigt durch die

---

[1]) Eine ähnliche kondensierende Wirkung ist bei den Zinkalkylen bereits beobachtet; vgl. Pawlow, diese Annalen 188, 126 (1877); Granichstädten und Werner, Wiener Monatsh. 22, 326 (1901).

[2]) Dasselbe ist bereits von Wallach [diese Annalen 353, 308 (1907)] kurz erwähnt.

[3]) Auf Grund dieses Ergebnisses darf das von Wallach [diese Annalen 329, 88 (1903)] durch Wasserabspaltung aus dem *Pulenol* (2,2,5-Trimethylcyclohexanol) erhaltene *Pulenen* mit ziemlicher Sicherheit als ein Gemisch von 1,2,4-Trimethyl-Δ^1-cyclohexen und 1,3-Methylisopropylcyclopenten angesprochen werden.

Digitized by Google

in der folgenden Tabelle wiedergegebene Zusammenstellung der physikalischen Daten der in Frage kommenden Kohlenwasserstoffe.

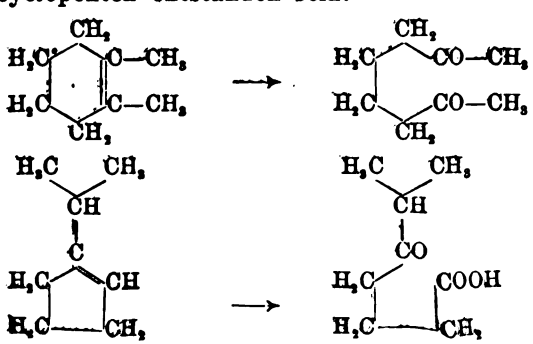
	Siedepunkt	d_4^{20}	n_D^{20}
1,2-Dimethyl-Δ^1-cyclohexen . .	135,5—137,5°	0,821	1,460
Δ^1-Isopropylcyclopenten . . .	131,4—133,4°	0,8141	1,45064
Kohlenwasserstoff aus 2,2-Dimethylcyclohexanol-1	131,5—137,5°	0,8162	1,45534

Wie man sieht, liegen die Zahlen des aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol-1 erhaltenen Kohlenwasserstoffgemisches zwischen den für das 1,2-Dimethyl-Δ^1-cyclohexen und das Δ^1-Isopropylcyclopenten gefundenen Werten.

Oxydation des Kohlenwasserstoffgemisches mittelst Ozon.

Die im vorhergehenden mitgeteilten Ergebnisse werden in jeder Beziehung bestätigt durch die Resultate, welche bei der Oxydation des aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol erhaltenen Kohlenwasserstoffgemisches mittelst Ozon gewonnen wurden.

Es entstehen hierbei, abgesehen von geringen Mengen eines nicht isolierten Ketonaldehydes, das *2,7-Diketooctan* und *γ-Isobutyrylbuttersäure*. Die Verbindungen können nur aus dem 1,2-Dimethyl-Δ^1-cyclohexen bzw. dem Δ^1-Isopropylcyclopenten entstanden sein:



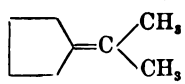
Das bereits mehrfach beschriebene 2,7-Diketooctan konnte durch seine charakteristischen Eigenschaften

Digitized by Google

leicht identifiziert werden. Die noch unbekannte γ-Isobutyrylbuttersäure stellten wir zum Vergleich durch Oxydation des oben beschriebenen, synthetisch gewonnenen Δ^1-Isopropylcyclopentens dar und konnten ihre Identität durch Umwandlung in das vortrefflich krystallisierende Semicarbazon erweisen.

Wir geben in Nachfolgendem die experimentellen Einzelheiten des Oxydationsverlaufes.

25 g des Kohlenwasserstoffgemisches werden in 50 ccm Eisessig gelöst und unter Kühlung mit Eiswasser so lange ozonisiert, bis eine herausgenommene Probe Brom nicht mehr entfärbte. Das entstandene Ozonid wird durch vorsichtiges Erhitzen der Eisessiglösung zersetzt und der Eisessig größtenteils im Vakuum abdestilliert. Mit den Essigsäuredämpfen gehen geringe Mengen einer leicht flüchtigen, ketonartig riechenden Verbindung über, die wir für *Cyclopentanon* halten, obgleich uns eine genaue Identifizierung bei der außerordentlich geringen Substanzmenge nicht gelang. Das Auftreten von Cyclopentanon würde beweisen, daß in dem Kohlenwasserstoffgemisch geringe Mengen *Isopropylidencyclopentan*



enthalten sind, das, wie schon im theoretischen Teile hervorgehoben wurde, als das *primäre* Dehydratationsprodukt des 2,2-Dimethylcyclohexanols anzusehen ist.

Die nach dem Abdestillieren des Eisessigs zurückbleibenden Oxydationsprodukte können durch Behandlung mit Sodalösung in einen *neutralen* und einen *sauer* reagierenden Bestandteil getrennt werden.

Der neutrale Anteil bildet ein gelblich gefärbtes Öl, das ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung reduziert, fuchsinschweflige Säure rötet, also typische Aldehydreaktionen zeigt. Wir haben den Aldehyd seiner geringen Mengen wegen nicht isolieren können, doch liegt wohl zweifellos der der gleichzeitig entstehenden

Digitized by Google

γ-Isobutyrylbuttersäure entsprechende *?Isobutyrylbutyraldehyd* $(CH_3)_2$:CH—CO—CH_2—CH_2—CH_2—CHO vor.

Bei der Destillation im Vakuum geht fast das gesamte Öl unter 15 mm Druck zwischen 115° und 125° als schwach gelb gefärbte Flüssigkeit über (13 g). Das Destillat erstarrt leicht beim Abkühlen und kann durch Krystallisation aus Petroläther in farblosen Krystallblättchen vom Schmelzp. 44° erhalten werden. Das sich fast augenblicklich bildende *Disemicarbazon* schmilzt nach dem Auskochen mit Alkohol oder nach dem Umkrystallisieren aus wenig Eisessig bei 222° unter Zers.

Für das *2,7-Diketooctan* finden sich in der Literatur[1]) folgende mit unseren Beobachtungen vorzüglich übereinstimmenden Angaben: Farblose Blättchen aus Petroläther, vom Schmelzp. 44° und Siedep.$_{10}$ 114°. Schmelzpunkt des Disemicarbazons 223°. Im auffallenden Gegensatz hierzu steht nur eine Angabe von Blaise und Köhler[2]), die den Schmelzpunkt des Disemicarbazons nach der Krystallisation aus Eisessig bei 260° fanden. Wir haben diesen hohen Schmelzpunkt ebenfalls zweimal an unseren Präparaten beobachtet; doch wandelten sich die Präparate beim längeren Aufheben im Exsiccator von selbst in die bei 223° schmelzende Form um. Ob hier ein Fall von Stereoisomerie vorliegt, oder ob das Disemicarbazon einer intramolekularen Kondensation zum Semicarbazidsemicarbazon des 1-Methyl-2-acetyl-Δ^1-cyclopentens unterliegt[3]), haben wir bisher nicht weiter untersucht.

Der saure Anteil der Oxydationsprodukte, der keine

[1]) Marshall u. Perkin, Journ. chem. Soc. **57**, 241 (1890); Hofer, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 656 (1900).

[2]) Bull. Soc. chim. [4] **5**, 684 (1909).

[3]) Vgl. Harries, Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 785 (1914). Die Verwirrung wird dadurch noch größer, daß für das Semicarbazon des 1-Methyl-2-acetyl-Δ^1-cyclopentens ebenfalls zwei ganz verschiedene Schmelzpunkte angegeben werden. Blaise u. Köhler [Bull. Soc. chim. [4] **7**, 659 (1910)] fanden denselben zu 180°, Haworth [Journ. chem. Soc. **103**, 1249 (1913)] zu 221°.

Digitized by Google

Aldehydreaktionen zeigte, bildet leicht ein *Semicarbazon*, das aus Alkohol in schönen, durchsichtigen, zugespitzten Prismen krystallisiert. Zersetzungsp. 185,5°.

0,3276 g verbrauchten 15,31 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.
0,1024 g gaben 17,3 ccm Stickgas bei 17° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{17}O_2N_3$	Gef.
N	19,51	19,83
Äquiv.	215,2	214

Da wir das gleiche Produkt bei der Oxydation des Δ^1-Isopropylcyclopentens erhielten, so kann nur das Semicarbazon die *γ-Isobutyrylbuttersäure* $(CH_3)_2$:CH—CO—CH_2—CH_2—CH_2—CO_2H vorliegen.

Bei der Oxydation des Δ^1-Isopropylcyclopentens erhielten wir nebenher den schon oben erwähnten *γ-Isobutyrylbutyraldehyd*, dessen *Disemicarbazon* nach dem Auskochen mit Methylalkohol bei 214° unter Zersetzung schmilzt.

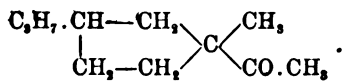
0,0824 g gaben 23,2 ccm Stickgas bei 18° und 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{20}O_2N_6$	Gef.
N	32,86	33,07

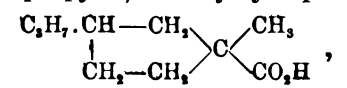
II. Über den Verlauf der Wasserabspaltung aus dem 3-Isopropyl-1,1-methyl-α-oxäthylcyclopentan.

(Mitbearbeitet vom *W. Mühlendyk.*)

3-Isopropyl-1,1-methylacetylcyclopentan,



Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des obengenannten Ketons diente die von Wallach[1]) bei der Spaltung des Fenchons mit Ätzkali entdeckte *Fencholsäure* oder 3-Isopropyl-1,1-methylcyclopentancarbonsäure



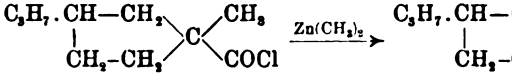
[1]) Diese Annalen 369, 71 (1910).

Digitized by Google

deren Konstitution durch Abbau und Synthese einwandfrei bewiesen ist.[1])

Das ebenfalls schon von Wallach dargestellte *Fencholsäurechlorid* entsteht leicht beim Erwärmen der Säure mit Phosphortrichlorid. Wir fanden in Übereinstimmung mit seinen Angaben den Siedepunkt bei 100° unter 15 mm Druck.

Zur Darstellung des *3-Isopropyl-1,1-methylacetylcyclopentans* wurde das Fencholsäurechlorid in üblicher Weise mit Zinkmethyl umgesetzt:



Zu einem Gemisch von 20 g Zinkmethyl und 70 ccm Äther, das sich in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Kolben mit seitlich angeschmolzenem Kühler befindet, läßt man langsam 39,5 g Fencholsäurechlorid eintropfen. Die im Anfang schwache, durch gelindes Erwärmen unterstützte Reaktion wird nach etwa einstündigem Stehen häufig so lebhaft, daß Kühlung mit Eis erforderlich ist. Das Reaktionsgemisch wird vorsichtig mit Eis zersetzt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, die abgehobene ätherische Lösung getrocknet, und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende *3-Isopropyl-1,1-methylacetylcyclopentan* geht unter 18 mm Druck bei 103—104° als farbloses, leicht flüssiges Öl von starkem campher- und terpenartigem Geruch über. Ausbeute 33 g, entsprechend 88 Proz. der Theorie.

$d_4^{20} = 0{,}8881$, $n_D^{20} = 1{,}44874$.

0,0953 g gaben 0,2738 CO_2 und 0,1023 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{20}O$	Gef.
C	78,50	78,36
H	11,98	12,01
Molref.$_D$	50,81	50,76

[1]) Wallach, diese Annalen 379, 182 (1911); Bouveault und Levallois, Bull. Soc. chim. [4] 7, 968 (1910).

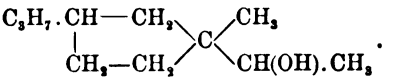
Digitized by Google

Das sich leicht bildende *Semicarbazon* krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in schönen, großen Prismen vom Schmelzp. 130°.

0,1236 g gaben 20,4 ccm Stickgas bei 20,5° und 764 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{23}ON_3$	Gef.
N	18,66	18,84

3-Isopropyl-1,1-methyl-α-oxäthylcyclopentan,



In einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben werden 20 g 3-Isopropyl-1,1-methylacetylcyclopentan in 120 ccm Äther gelöst und mit 16,4 g Natrium unter langsamem Zusatz gesättigter Kaliumcarbonatlösung reduziert. Wenn alles Natrium verbraucht ist, wird die ätherische Schicht von der wäßrigen Lauge getrennt, letztere nochmals mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten ätherischen Lösungen über Kaliumcarbonat getrocknet, der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl im Vakuum fraktioniert. Das *3-Isopropyl-1,1-methyl-α-oxäthylcyclopentan* geht unter 16 mm Druck bei 108° als farbloses, dickflüssiges Öl über. Es besitzt einen intensiven, angenehm erfrischenden Blumengeruch. Ausbeute 16 g, entsprechend 78 Proz. der Theorie.

$d_4^{20} = 0{,}8915$, $n_D^{20} = 1{,}46013$.

0,2206 g gaben 0,6259 CO_2 und 0,2570 H_2O.

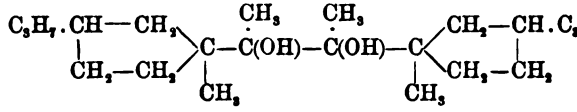
	Ber. für $C_{11}H_{22}O$	Gef.
C	77,57	77,38
H	13,03	13,03
Molref.$_D$	52,32	52,29

Der bei der Destillation des 3-Isopropyl-1,1-methyl-α-oxäthylcyclopentans verbleibende Rückstand erstarrt bei längerem Stehen krystallinisch. Durch Aufstreichen auf Ton und Krystallisation aus Alkohol erhält man kleine prismatische Nadeln vom Schmelzp. 85—86°.

Die Verbindung stellt laut der Elementaranalyse

Digitized by Google

das aus dem 3-Isopropyl-1,1-methylacetylcyclopentan entstandene *Pinakon* von folgender Konstitutionsformel dar:



0,1019 g gaben 0,2908 CO_2 und 0,1126 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{42}O_2$	Gef.
C	78,03	77,83
H	12,51	12,36

Wasserabspaltung aus dem 3-Isopropyl-1,1-methyl-α-oxäthyl-cyclopentan.

Die Wasserabspaltung aus dem 3-Isopropyl-1,1-methyl-α-oxäthylcyclopentan wurde in der gleichen Weise ausgeführt wie beim 2,2-Dimethylcyclohexanol-1. Wir erzielten eine Ausbeute von 92 Proz. der Theorie. Der erhaltene Kohlenwasserstoff geht unter 19 mm Druck zwischen 84° und 87° als farblose, leicht bewegliche, terpenartig riechende Flüssigkeit über.

Die physikalischen Konstanten der zwischen 84—85° und 85—87° unter 19 mm Druck siedenden Fraktionen sind folgende:

I. Siedep.$_{19}$ 84—85°; $d_4^{20} = 0{,}822$; $n_D^{20} = 1{,}45954$.
II. Siedep.$_{19}$ 85—87°; $d_4^{20} = 0{,}825$; $n_D^{20} = 1{,}46112$.

	Ber. für $C_{11}H_{20}$	Gef. I	Gef. II
Molref.$_D$	50,33	50,65	50,62

Eine Verbrennung wurde von der Fraktion I ausgeführt.

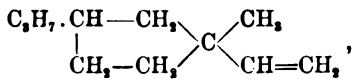
I. 0,2007 g gaben 0,6350 CO_2 und 0,2391 H_2O.
II. 0,1072 g „ 0,3393 CO_2 „ 0,1281 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{20}$	Gef. I	Gef. II
C	86,75	86,29	86,32
H	13,25	13,33	13,38

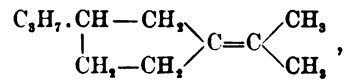
Bei der Wasserabspaltung aus dem 3-Isopropyl-1,1-methyl-α-oxäthylcyclopentan konnten folgende drei Kohlenwasserstoffe entstehen:

Digitized by Google

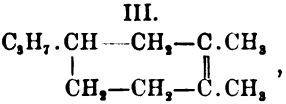
I.



II.

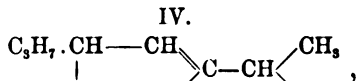


III.

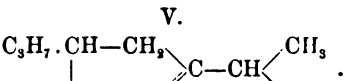


je nachdem die Wasserabspaltung ohne Umlagerung (I), unter Wanderung einer Methylgruppe (II), oder unter Wanderung einer dem Ring angehörenden Methylengruppe (III) erfolgte. Hierbei war noch zu berücksichtigen, daß unter dem Einfluß des zur Wasserabspaltung verwendeten Chlorzinks eine Umlagerung des 3-Isopropylisopropylidencyclopentans (II) unter Verschiebung der semicyclischen Doppelbindung in ein 1,3-Diisopropylcyclopenten erfolgen konnte, für das die folgenden beiden Formeln in Betracht kommen:

IV.



V.



Wie aus den oben mitgeteilten physikalischen Konstanten direkt ersichtlich ist, handelt es sich bei dem vorliegenden Kohlenwasserstoff um ein Gemisch isomerer Verbindungen, die wegen ihres fast zusammenfallenden Siedepunktes durch fraktionierte Destillation nicht voneinander getrennt werden können.

Da es uns nicht gelang, irgendwelche krystallinischen Derivate (Dibromid, Nitrosochlorid, Nitrosit, Nitrosat) zu erhalten, unternahmen wir zur Aufklärung der Konstitution die

Oxydation des Kohlenwasserstoffgemisches mittelst Ozon.

Zu diesem Zwecke wurden 107 g Kohlenwasserstoff in 250 ccm Eisessig gelöst und in der weiter oben angegebenen Weise ozonisiert. Der nach dem Zersetzen des Ozonids und Abdestillieren des Eisessigs hinterbleibende Rückstand wurde durch Behandeln mit Sodalösung in einen *sauren* und einen *neutralen* Anteil getrennt.

Digitized by Google

Die neutralen Oxydationsprodukte.

Die neutralen Oxydationsprodukte (80 g), die den weitaus größten Teil ausmachen, bestehen aus einem Gemisch verschiedener Substanzen, die sich durch Destillation unter 21 mm Druck in einen von 120—130° und einen von 135—150° siedenden Anteil zerlegen lassen.

Der niedrig siedende Anteil liefert leicht und in reichlicher Menge ein *Semicarbazon*, das aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 186° krystallisiert. Es ist leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin. Seine Zusammensetzung ist $C_{11}H_{18}$ (:N.NH.$CONH_2$).

I. 0,2126 g gaben 0,5015 CO_2 und 0,1835 H_2O.
II. 0,1834 g „ 19,95 ccm Stickgas bei 19° u. 756 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{21}ON_3$	Gef. I	II
C	64,52	64,33	—
H	9,48	9,65	—
N	18,83	—	18,99

Das aus dem Semicarbazon durch Erwärmen mit verdünnter Oxalsäure regenerierte *Keton* bildet ein schwach gelblich gefärbtes Öl von angenehmem, an Ionon erinnernden Geruch. Sein Siedepunkt liegt konstant bei 116° unter 11 mm Druck.

$d_4^{20} = 0{,}914$; $n_D^{20} = 1{,}47722$.

	Ber. für $C_{11}H_{18}O$	Gef.
Molref.$_D$	50,34	51,38

0,1248 g gaben 0,3626 CO_2 und 0,1223 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{18}O$	Gef.
C	79,45	79,56
H	10,92	11,01

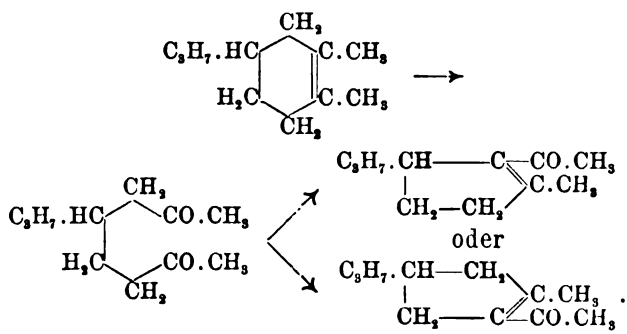
Das Keton erweist sich überraschenderweise als ungesättigt, indem Brom und Kaliumpermanganat von demselben momentan entfärbt werden. Zu dem gleichen Resultat führt die aus den mitgeteilten physikalischen Konstanten berechnete Molekularrefraktion, die gleichzeitig den sicheren Schluß gestattet, daß ein α,β-un-

Digitized by Google

gesättigtes Keton vorliegt, da nur so die auffallend hohe Exaltation erklärlich ist.

Es ist von vornherein klar, daß ein derartiges ungesättigtes Keton nicht das primäre Produkt der Ozonisation sein kann, daß es vielmehr erst durch einen nachträglichen Kondensationsprozeß, wahrscheinlich unter der Einwirkung des siedenden Eisessigs entstanden ist.

Vollkommen ungezungen erklärt sich die Bildung eines α,β-ungesättigten Ketons von der Zusammensetzung $C_{11}H_{18}O$ unter der Annahme, daß aus dem 3-Isopropyl-1,1-methyl-α-oxäthylcyclopentan bei der Wasserabspaltung *unter Erweiterung des fünfgliedrigen Ringes zum sechsgliedrigen* das *1,2-Dimethyl-4-isopropyl-Δ^1-cyclohexen* (vgl. oben Formel III) entstanden ist. Dasselbe liefert bei der Oxydation mittelst Ozon das *4-Isopropyl-2,7-diketo-octan*, das sich nach Art der 1,6-Diketone[1]) unter Wasseraustritt zu einem *Isopropylmethylacetylcyclopenten* kondensiert, für das zwei Formeln zur Auswahl stehen:



Welche von beiden Formeln dem Keton zuzuschreiben ist, konnte bisher nicht entschieden werden. Daß das Keton in der Tat ein Methylketon ist, ergibt sich daraus, daß es beim Erwärmen mit Natriumhypobromit unter reichlicher Bildung von Bromoform bzw. Tetrabromkohlenstoff zu einer Säure oxydiert wird. Wir vermochten dieselbe bisher leider nicht in reinem Zustande abzuscheiden,

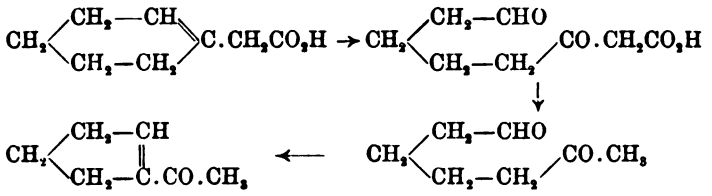
[1]) Blaise und Köhler, Compt. rend. **148**, 852 (1909).

Digitized by Google

da anscheinend zum Teil bromhaltige Produkte entstanden waren.

Die Bildung eines ungesättigten Ketons bei der Oxydation des 1,2-Dimethyl-4-isopropyl-Δ^1-cyclohexens erscheint auf Grund dieser Auffassung nicht mehr merkwürdig, wenn man bedenkt, mit welcher Leichtigkeit der Adipindialdehyd in Cyclopentenaldehyd [1]), das 2,7-Diketooctan in 1,2-Methylacetyl-Δ^1-cyclopenten [2]) übergeht.

Ein besonders treffendes Beispiel für einen völlig analogen Reaktionsverlauf liefert die von Wallach und Perkin [3]) untersuchte Oxydation der Δ^1-Cyclohexenessigsäure. Dieselbe liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat neben der δ-Acetylvaleriansäure das durch innere Kondensation und Kohlendioxydabspaltung entstandene Δ^1-Acetylcyclopenten:



Man darf danach wohl mit Recht bei der Oxydation des 1,2 Dimethyl-4-isopropyl-Δ^1-cyclohexens einen ähnlichen Reaktionsverlauf annehmen.

Die Annahme wird noch gestützt durch die Untersuchung der *höher siedenden* Anteile der neutralen Oxydationsprodukte.

Dieselben enthalten wie aus ihrem Reduktionsvermögen hervorgeht, geringe Mengen aldehydischer Produkte, wahrscheinlich den der weiter unten beschriebenen Ketonsäure entsprechenden Ketonaldehyd:

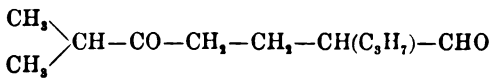
---

[1]) Harries und von Splawa-Neymann, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 693 (1909).

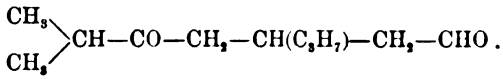
[2]) Marshall und Perkin, Journ. chem. Soc. 57, 242 (1890).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 145 (1909). Vgl. Haworth, Perkin und Wallach, diese Annalen **399**, 164 (1913). Harries, Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 785 (1914). Semmler, ebenda 41, 867 (1908).

Digitized by Google



oder



Den Hauptbestandteil bildet jedoch das primäre Oxydationsprodukt des 1,2-Dimethyl-4-isopropyl-Δ^1-cyclohexens, das *4-Isopropyl-2,7-diketooctan*. Wenn es uns auch nicht gelungen ist, dieses Diketon in reiner Form zu isolieren, so darf sein Vorliegen aus folgenden Tatsachen wohl mit Sicherheit gefolgert werden. Bei der Oxydation mit Natriumhypobromit findet reichliche Bromoformabspaltung statt, ein Beweis für das Vorliegen eines Methylketons. Erwärmt man die hochsiedenden Oxydationsprodukte einige Zeit mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure, so gehen sie bis auf einen kleinen Rest in das *niedrig siedende*, oben beschriebene Isopropylmethylacetylcyclopenten über. Gerade diese letzte Tatsache dürfte mit hinreichender Sicherheit beweisen, daß das ungesättigte Keton durch intramolekulare Kondensation aus dem primär entstehenden 4-Isopropyl-2,7-diketooctan hervorgegangen ist.

Daraus folgt aber, daß bei der Wasserabspaltung aus dem 3-Isopropyl-1,1-methyl-α-oxäthylcyclopentan das 1,2-Dimethyl-4-isopropyl-Δ^1-cyclohexen entstanden ist.

Die sauren Oxydationsprodukte.

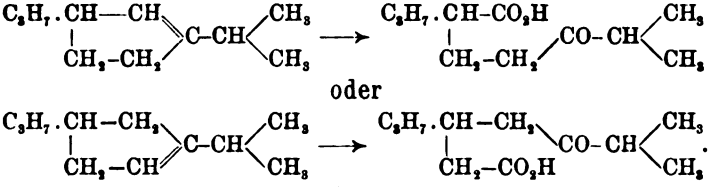
Der relative kleine saure Anteil der Oxydationsprodukte besteht zur Hauptsache aus einer unter 16 mm Druck zwischen 180—186° siedenden Säure von der Zusammensetzung $C_{11}H_{20}O_3$. Ausbeute 15 g.

I. 0,2471 g verbrauchten 12,1 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge,
II. 0,1589 g gaben 0,3831 CO_2 und 0,1413 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{20}O_3$	Gef. I	Gef. II
C	65,95	65,75	—
H	10,07	9,95	—
Äquiv.	200	—	204

Digitized by Google

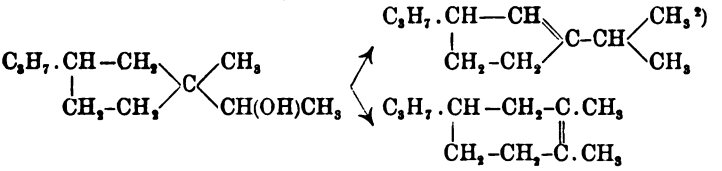
Die Säure bildet ein dickflüssiges, fast farbloses Öl, das auch beim Abkühlen nicht erstarrt. Da dieselbe keinerlei Aldehydreaktionen zeigt, muß also eine *Ketonsäure* vorliegen, obgleich es nicht gelang, ein krystallinisches Semicarbazon derselben herzustellen. Diese Ketonsäure verdankt ihre Entstehung zweifellos einem der beiden oben erwähnten 1,3-Diisopropylcyclopentene:



oder

Die Säure ist also als *γ-Isobutyryl-α-* oder *-β-isopropylbuttersäure* zu bezeichnen.

Es folgt aus dem Ergebnis der Oxydation, daß bei der Wasserabspaltung aus dem 3-Isopropyl-1,1-methyl-*α*-oxäthylcyclopentan nebeneinander *1,3-Diisopropylcyclopenten* und unter *Ringerweiterung* das *1,2-Dimethyl-4-isopropyl-Δ^1-cyclohexen* entstehen[1]):



Aus der Menge der neutralen Oxydationsprodukte läßt sich schließen, daß das 1,2-Dimethyl-4-isopropyl-Δ^1-cyclohexen in überwiegender Menge gebildet wird.

III. Darstellung des 1,1-Methylacetylcyclopentans.

(Mitbearbeitet von *W. Mühlendyk.*)

Die Ergebnisse der folgenden Versuche, deren Zweck die Darstellung des 1,1-Methyl-*α*-oxäthylcyclopentans war,

[1]) Über Ringveränderungen bei der Wasserabspaltung aus extracyclischen Cycloparaffinalkoholen vergleiche die Arbeiten von Kishner, Zentralbl. **1905** II, 761; **1908** II, 1859; **1911** I, 543; **1912** I, 1001.

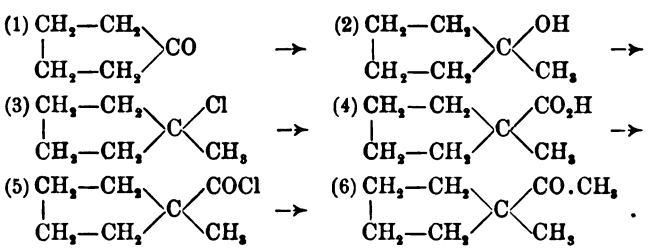
[2]) bzw. dessen Bindungsisomeres.

Digitized by Google

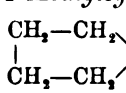
mögen im Anschluß an die vorstehenden Untersuchungen mitgeteilt werden, wenn auch dieser Zweck, wie schon im theoretischen Teil erwähnt wurde, nicht vollständig erreicht worden ist. Wir können uns dabei kurz fassen, da ein großer Teil der dargestellten Substanzen schon von anderer Seite beschrieben ist, zum Teil allerdings erst längere Zeit nach Abschluß unserer Versuche.

Zur Darstellung des *1,1-Methylacetylcyclopentans*, das durch Reduktion in das 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentan übergeführt werden sollte, haben wir folgenden Weg eingeschlagen:

Das durch Umsetzung von Cyclopentanon(1) mit Methylmagnesiumjodid leicht erhältliche 1,1-Methylcyclopentanol(2) läßt sich durch Einwirkung gasförmiger Salzsäure glatt in das 1,1-Methylchlorcyclopentan(3) überführen. Die Magnesiumverbindung des letzteren liefert bei der Behandlung mit CO_2 die 1,1-Methylcyclopentancarbonsäure(4) deren Chlorid(5) mit Zinkmethyl das 1,1-Methylacetylcyclopentan(6) ergibt. Folgendes Formelschema erläutert den Gang der Synthese:



1,1-Methylcyclopentanol,



Dasselbe ist bereits von Zelinsky und Namjetkin[1]) und neuerdings von Tschitschibabin[2]) beschrieben worden. Wir erhielten das 1,1-Methylcyclopentanol in

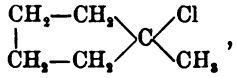
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2683 (1902).

[2]) Zentralbl. **1913 I**, 2028.

Digitized by Google

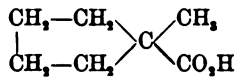
einer Ausbeute von 62 Proz. als farbloses, rasch erstarrendes Öl vom Siedep. 51—53° unter 16 mm Druck. Nebenher bilden sich, ähnlich wie bei der Darstellung des 1,1-Isopropylcyclopentanols, höher siedende Produkte, die durch Selbstkondensation des Cyclopentanons unter der kondensierenden Einwirkung des Methylmagnesiumjodids entstanden sind.

1,1-Methylchlorcyclopentan,



entsteht leicht beim Sättigen des 1,1-Methylcyclopentanols mit gasförmiger Salzsäure in der Kälte. Farbloses, dünnflüssiges Öl vom Siedep. 71° unter 138 mm Druck. $d_{20} = 0{,}9633$, $n_D^{20} = 1{,}44593$. Markownikoff[1]) fand den Siedepunkt bei 97° unter 349 mm Druck.

1,1-Methylcyclopentancarbonsäure,



Man erhält die Säure durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf die zweckmäßig in der Kälte dargestellte Magnesiumverbindung des 1,1-Methylchlorcyclopentans. Die Ausbeute ist nicht besonders gut, da stets nebenher durch Salzsäureabspaltung Δ^1-Methylcyclopenten gebildet wird.[2]) Wir erhielten aus 53 g 1,1-Methylchlorcyclopentan 12 g reine Säure. Ist das Chlorid nicht absolut rein, so versagt die Reaktion zuweilen vollkommen. Die *1,1-Methylcyclopentancarbonsäure* bildet ein farbloses, dickflüssiges Öl vom Siedep. 116—117° unter 16 mm Druck.[3])

[1]) Diese Annalen **307**, 360 (1899).

[2]) Ähnliche Erfahrungen wurden bei Verwendung tertiärer Alkylhaloide bei der Grignardschen Reaktion schon wiederholt gemacht. Bouveault, Zentralbl. **1904** I, 1644; Tschelinzew, ebenda **1904** II, 183.

[3]) Tschitschibabin (Zentralbl. **1913** I, 2028) fand: Siedepunkt 219—219,5°, $d_4^{20} = 1{,}0218$.

Digitized by Google

$d_{20} = 1{,}0211$, $n_D^{20} = 1{,}45294$.

0,1084 g gaben 0,2601 CO_2 und 0,0908 H_2O.

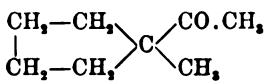
	Ber. für $C_7H_{12}O_2$	Gef.
C	65,57	65,44
H	9,45	9,37

Das aus der Säure durch Erwärmen mit Phosphortrichlorid erhaltene *Chlorid* siedet bei 61° unter 15 mm Druck.

0,2252 g gaben 0,4716 CO_2 und 0,1554 H_2O.

	Ber. für $C_7H_{11}OCl$	Gef.
C	57,32	57,11
H	7,57	7,72

1,1-Methylacetylcyclopentan,



Die Umsetzung des 1,1-Methylcyclopentancarbonsäurechlorids mit Zinkmethyl verlief überraschend schlecht. Es bildet sich nur eine geringere Menge an 1,1-Methylacetylcyclopentan, während die Hauptmenge in hochsiedende Produkte überging, die wahrscheinlich ihre Entstehung der kondensierenden Wirkung des Chlorzinks oder Zinkmethyls auf das ursprünglich entstandene Keton verdanken.[1])

Das aus dem 1,1-Methylacetylcyclopentan leicht entstehende *Semicarbazon* krystallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 141—142°.

0,0821 g gaben 16,08 ccm Stickgas bei 16° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{17}ON_3$	Gef.
N	22,98	23,07

Das aus dem Semicarbazon durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzte 1,1-Methylacetylcyclopentan besitzt einen intensiven campher- und pfefferminzartigen Geruch. Die zur Verfügung stehende Substanzmenge gestattete keine genaue Bestimmung der

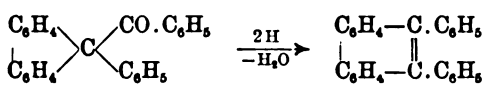
[1]) Vgl. Pawlow, diese Annalen 188, 126 (1877).

Digitized by Google

physikalischen Konstanten. Der Siedepunkt liegt ungefähr bei 56—60° unter 13 mm Druck.

Zum Schluß mögen noch einige Versuche erwähnt werden, die bei der Wasserabspaltung aus dem 3-Isopropyl-1,1-methyl-α-oxäthylcyclopentan beobachtete *Ringerweiterung* auf andere cyclische Pinakolinalkohole, insbesondere solche der Fluorenreihe auszudehnen.

Diese Versuche versprachen um so eher Erfolg, als bereits von Werner und Grob[1]) ein Übergang aus der Fluorenreihe in die Phenanthrenreihe bei einer analogen Reaktion beobachtet worden ist. Dieselben fanden nämlich, daß das 9,9-Phenylbenzoylfluoren bei der Destillation über Zinkstaub 9,10-Diphenylphenanthren liefert:



In analoger Weise versuchte ich in Gemeinschaft mit Hrn. W. Mühlendyk, von dem von mir und Splittegarb[2]) dargestellten 9,9-Methylacetylfluoren (I) und 9,9-Äthylpropionylfluoren (II) ausgehend

zum 9,10-Dimethyl- bzw. 9,10-Diäthylphenanthren zu gelangen. Beide Kohlenwasserstoffe sind bereits von Zincke und Tropp[3]) durch Reduktion des 9,9-Dimethyl- bzw. 9,9-Diäthylphenanthrons[4]) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor dargestellt werden. Die Reaktion verläuft in beiden Fällen unter Wanderung eines Alkyls:

---

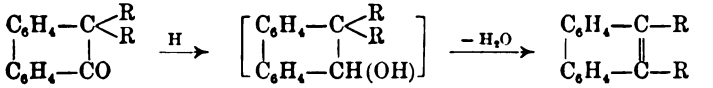
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2894 (1904).

[2]) Diese Annalen 396, 241, 244 (1913).

[3]) Diese Annalen 362, 250, 254 (1908).

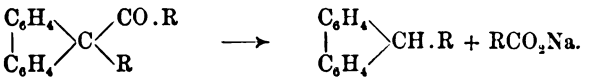
[4]) Zur Konstitution der Dialkylphenanthrone vgl. Meerwein und Kremers, diese Annalen 396, 248 (1913).

Digitized by Google



$R = CH_3$ bzw. C_2H_5.

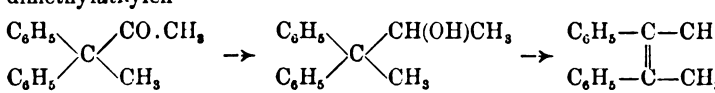
Die Reduktion des 9,9-Methylacetylfluorens bzw. 9,9-Äthylpropionylfluorens begegnete unerwarteten Schwierigkeiten. Bei Verwendung alkalischer Reduktionsmittel, Natrium und Alkohol, Natrium und feuchtem Äther, werden die Pinakoline unter Bildung von 9-Alkylfluorenen und Natriumacetat bzw. Natriumpropionat gespalten:[1])



Auch die Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor führte nicht zum Ziele. Es entstanden überraschenderweise saure, phosphorhaltige Substanzen, wahrscheinlich Phosphinsäuren.[2])

Schließlich gelang es, allerdings in beiden Fällen nur ein einziges Mal, durch Destillation des 9,9-Methylacetylfluorens mit Zinkstaub, bzw. durch Reduktion des 9,9-Äthylpropionylfluorens mit Natriumamalgam in *saurer* Lösung zwei Kohlenwasserstoffe zu erhalten, die in Krystallform, Löslichkeit und Schmelzpunkt mit dem von Zincke und Tropp dargestellten 9,10-Dimethyl- bzw.

[1]) Dagegen gelingt es leicht, das ganz ähnlich konstituierte 1,1,1-Diphenylmethylaceton [diese Annalen **396**, 259 (1913)] mit Natrium und Alkohol zum entsprechenden Alkohol zu reduzieren. Beim Erwärmen mit Eisessig und Schwefelsäure liefert dieser Alkohol unter Wanderung einer Phenylgruppe das sym-Diphenyldimethyläthylen



ein vollkommenes Gegenstück also zu den obigen Reaktionen. Über diese Versuche werde ich später ausführlicher berichten.

[2]) Die Bildung von Phosphinsäuren bei der Reduktion von Ketonen bzw. Aldehyden mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor ist bereits beim Dibenzylketon [Michaelis und Flemming, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1292 (1901)], sowie beim Benzaldehyd [Litthauer, ebenda **22**, 2144 (1889)] beobachtet worden.

Digitized by Google

9,10-Diäthylphenanthren völlig übereinstimmten, so daß ihre Identität sehr wahrscheinlich ist. Die geringen Substanzmengen gestatteten keine Konstitutionsbestimmung, da es, wie schon erwähnt, bisher nicht gelang, die Bildungsbedingungen für die Gewinnung dieser Kohlenwasserstoffe wieder aufzufinden. Ich hoffe jedoch, demnächst ausführlicher über diese Versuche berichten zu können.

Mitteilungen aus der naturwissenschaftlich-mathematischen Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.

I. Jodhaltige Abkömmlinge des Cineols;

von *Emil Fromm* und *Hermann Fluck*.

(Eingelaufen am 16. April 1914.)

Bei der Untersuchung des Galgantöles wurde gelegentlich die Fraktion vom Siedep. 171—173°, welche nach früheren Arbeiten Cineol enthält, mit roher, wäßriger, konz. Jodwasserstoffsäure geschüttelt. Dabei bilden sich in augenscheinlich sehr glatter Reaktion auffällig hübsche, ziemlich beständige, dunkelgrüne Krystalle einer Jodverbindung. Durch Wiederholung desselben Verfahrens mit reinerem Cineol anderer Herkunft (Eukalyptol) ließ sich leicht feststellen, daß diese Reaktion für Cineol charakteristisch ist. Dies ergab den Anlaß zu der folgenden Untersuchung über die jodhaltigen Abkömmlinge des Cineols.

Wallach und Brass haben gezeigt[1]), daß durch

[1]) Diese Annalen **225**, 300 (1884).

Digitized by Google

Einleiten von gasförmiger Jodwasserstoffsäure in gut gekühltes Cineol *Dipentendijodid* entsteht:

$$C_{10}H_{18}O + 2HJ = H_2O + C_{10}H_{18}J_2.$$

Es schien möglich, daß die oben erwähnten dunkelgrünen Krystalle weiter nichts als durch freies Jod verunreinigtes Dipentendijodid darstellten. Um dies festzustellen wurde die konz., rohe Jodwasserstoffsäure mit rotem Phosphor geschüttelt, rasch durch Asbest filtriert und nunmehr gut gekühltes Cineol allmählich mit der eben bereiteten „jodfreien" Jodwasserstoffsäure geschüttelt. Dabei scheiden sich bald braune Krystalle ab, welche durch vorsichtiges Waschen mit Alkohol weiß werden, sich aus warmem Petroläther umkrystallisieren lassen, rein bei 79° schmelzen und in allen Eigenschaften mit dem *Dipentendijodid* von Wallach und Brass identisch sind. Die Analyse dieser Substanz, wie alle folgenden in dieser Abhandlung, ist nach dem Verfahren von Dennstedt ausgeführt.

0,1411 g gaben 0,1567 CO_2, 0,0646 H_2O und 0,0904 J.

	Ber. für $C_{10}H_{18}J_2$	Gef.
C	30,6	30,29
H	4,6	5,12
J	64,6	64,07

Das Verfahren zur Gewinnung von Dipentendijodid aus Cineol und der im Handel erhältlichen, konz. Jodwasserstoffsäure erscheint einfacher als das von Wallach und Brass angegebene, da hier die umständliche Apparatur zur Herstellung und Einleitung gasförmiger Jodwasserstoffsäure wegfällt.

Die dunkelgrüne Jodverbindung, welche aus Cineol und jodhaltiger Jodwasserstoffsäure entsteht, ist indessen *nicht identisch* mit Dipentendijodid; denn erstens läßt sie sich mit Alkohol nicht weiß waschen, ferner läßt sie sich auch aus Petroläther nicht umkrystallisieren und endlich zerfällt sie mit Alkali unter Rückbildung von Cineol, was das Dipentendijodid nicht tut und auch wohl nicht tun kann.

Digitized by Google

Nun haben Wallach und Brass[1]) ein anderes jodhaltiges Produkt aus Cineol erhalten, indem sie dasselbe mit Jod in Petroläther behandelten. Dieser Stoff krystallisiert in langen, dunkelgefärbten Nadeln und entspricht nach den Angaben von Wallach und Brass einem *Cineoldijodid*, $(C_{10}H_{18}O)_2J_2$, ist übrigens in Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, 3. Aufl., S. 1897, irrtümlich als $C_{10}H_{18}OJ_2$ aufgeführt. Die Autoren sprechen die Vermutung aus, daß das Cineoldijodid identisch sei mit einem dunkelgrünen, metallisch glänzenden, in Nadeln krystallisierenden Stoff, welchen Kraut und und Wahlfors aus cineolhaltigem Wurmsamenöl durch Schütteln mit konz. Jodkaliumlösung erhalten haben.[2])

Die dunkelgrüne Substanz, welche bei der Behandlung von Cineol mit roher jodhaltiger Jodwasserstoffsäure entsteht, konnte mit den Jodiden von Wallach und Brass, sowie von Kraut und Wahlfors identisch sein und ihre Entstehung lediglich dem hohen Gehalt der rohen Jodwasserstoffsäure an freiem Jod verdanken. Als man aber versuchte, nach der Vorschrift von Kraut und Wahlfors das reine Cineol mit gesättigter Jodjodkaliumlösung zu schütteln, erhielt man lediglich eine braune, schmierige Masse, aus der sich selbst nach tagelangem Stehen in der Kälte keine Krystalle abschieden.

Da die dunkelgrüne Substanz also weder mit reiner Jodwasserstoffsäure noch mit reiner Jodlösung entsteht, so sind augenscheinlich *beide* Substanzen zu ihrer Bildung notwendig. In der Tat bildet denn auch Cineol mit „angesäuerter" Jodjodkaliumlösung augenblicklich die gewünschten grünen Krystalle. Demnach ist die Beobachtung von Kraut und Wahlfors zu bestätigen, nur muß die von ihnen angewandte Jodjodkaliumlösung sauer gewesen, oder durch Schütteln mit dem Wurmsamenöl sauer geworden sein.

---

[1]) Diese Annalen **225**, 506 (1884).

[2]) Diese Annalen **129**, 295 (1863).

Digitized by Google

Die Einwirkung von Jodjodkaliumlösung und Salzsäure auf Cineol und die Bildung der dunkelgrünen Verbindung geht so glatt vor sich, daß der Gedanke nahe lag, das Cineol mit diesen Reagenzien zu titrieren und so seinen Jodverbrauch titrimetrisch zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden 0,2155 g Eucalyptol (fast reines Cineol) mit 20 ccm $^n/_{10}$-Jodjodkaliumlösung und nicht zu wenig verdünnter Salzsäure heftig geschüttelt, wobei sich die krystallisierte Verbindung gut abscheidet. Man filtriert ab, wäscht mit kaltem Wasser nach und titriert das unverbrauchte Jod im Filtrat mit $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung zurück, wozu 6,55 ccm nötig waren. Demnach verbrauchten 0,2155 g Eucalyptol 13,45 ccm $^n/_{10}$-Jodjodkaliumlösung, oder 1 Grammolekül Eucalyptol 960 ccm Normaljodlösung. Hieraus ergibt sich, daß das verwendete Eucalyptol 96 Proz. enthält und daß *von 1 Mol. Cineol 1 At. Jod gebunden* wird.

Die Methode gestattet die Menge von Cineol in Fraktionen, welche mehr als 60 Proz. Cineol enthalten, recht genau zu bestimmen, wovon bei der Untersuchung der Cineolfraktionen des Galgantöles Gebrauch gemacht worden ist.

Das Ergebnis der obigen Titration ist scheinbar in bester Übereinstimmung mit der Formel $(C_{10}H_{18}O)_2J_2$, welche Wallach und Brass ihrem aus Jod und Cineol gestellten Cineoldijodid zuschreiben. Indessen ist in diesem Falle nicht zu verstehen, warum bei der Bildung der dunkelgrünen Krystalle aus Cineol und Jodjodkaliumlösung eine Säure zugegen sein muß? Deshalb wurde die dunkelgrüne Substanz aus Eucalyptol und angesäuerter Jodjodkaliumlösung hergestellt, mit Wasser gewaschen, abgesaugt, auf dem Tonteller abgepreßt und ohne weitere Reinigung, welche sich wegen ihrer Zersetzlichkeit als untunlich erwies, analysiert. Die Substanz hält sich übrigens am besten auf dem Tonteller und konnte auf einem solchen im besten Falle 4 Tage lang aufbewahrt werden.

Digitized by Google

0,1620 g gaben 0,2056 CO_2, 0,0841 H_2O und 0,0886 J.

	Ber. für $C_{20}H_{37}O_2J_3$	Gef.
C	34,8	34,6
H	5,37	5,81
J	55,2	54,7

Da nach der oben angeführten Titration 2 Mol. Cineol 2 At. Jod aufnehmen, so ist das dritte von ihnen gebundene Atom Jod in Gestalt von Jodwasserstoffsäure angelagert, welche aus der angesäuerten Jodjodkaliumlösung stammt.

Nun addiert das Cineol bekanntlich sowohl Halogen, z. B. im Cineoldibromid, $C_{10}H_{18}OBr_2$, als auch Halogenwasserstoff, z. B. im Cineolbromhydrat, $C_{10}H_{18}OHBr$, demnach dürfte in dem eben beschriebenen Sesquijodid die Doppelverbindung $C_{10}H_{18}OJ_2 + C_{10}H_{18}OHJ$ vorliegen, welche als *Cineoldijodidjodhydrat* bezeichnet werden möge.

Die Verbindungen mit vierwertigem Sauerstoff liefern augenscheinlich häufig solche Doppelverbindungen. So beschreiben Wedekind und Koch[1]) doppelmolekulare Abkömmlinge des *Santonins*, $C_{30}H_{37}O_6Br_3$ und $C_{30}H_{37}O_6J_3$, welche beide bei der hydrolytischen Spaltung 2 At. aktives Halogen und 1 Mol. Halogenwasserstoff liefern. Analoge doppelmolekulare Abkömmlinge sind ferner neuerdings von Rimini und Jona[2]) beim *Artemisin* beobachtet worden. Auch dieser Stoff liefert die Verbindungen $C_{30}H_{37}O_8Br_3$ und $C_{30}H_{37}O_8J_3$, welche gleichfalls 2 At. aktives Halogen und 1 Mol. Halogenwasserstoff abspalten.

Wenn man nach dem oben erwähnten Verfahren von Wallach und Brass versucht, das *Cineoldijodid* durch Vereinigen von Cineol und Jod in Petroläther herzustellen, so erhält man nur recht schwer Krystalle, und auch dann nur solche, welche mit Petroläther, Cineol oder Jod verunreinigt sind. Der bei dieser Reaktion

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 38, 429 (1905).
[2]) Gazz. chim. 43, 2 (1913).

Digitized by Google

entstehende Stoff bildet sich nur in schlechter Ausbeute und stellt dunkelgrüne, sehr zersetzliche Nadeln dar.

0,2009 g gaben 0,2997 CO_2, 0,0354 H_2O und 0,0935 J.
0,1324 g „ 0,1550 CO_2, 0,0665 H_2O „ 0,0699 J.
0,1438 g „ 0,1833 CO_2, 0,0617 H_2O „ 0,0809 J.
0,1334 g „ 0,1406 CO_2, 0,0576 H_2O „ 0,0812 J.

	Ber. für		Gef.			
	$C_{20}H_{37}O_2J_3$	$(C_{10}H_{18}O)_2J_2$				
C	34,8	42,70	40,69	31,93	34,76	28,75
H	5,37	6,40	1,97	5,62	4,79	4,83
J	55,20	45,20	46,6	52,8	56,26	60,87

Diese Analysen, welche mit den Ergebnissen von vier verschiedenen Darstellungen gemacht worden sind, zeigen, daß keine der Substanzen in hinreichend analysenreinem Zustande vorgelegen hat. Während eine der Analysen Werte ergibt, welche nur sehr annähernd mit der Formel $(C_{10}H_{18}O)_2J_2$ übereinstimmen, liegen die Werte aller übrigen Analysen mehr oder minder gut in der Nähe der Werte $C_{20}H_{37}O_2J_3$. Man darf daraus wohl den Schluß ziehen, daß das Cineoldijodid von Wallach und Brass nicht existiert und daß diese Forscher ein unreines Cineoldijodidjodhydrat in Händen gehabt haben. Die zur Bildung des letzteren notwendige Jodwasserstoffsäure dürfte aus einer nebensächlichen Substitutionsreaktion stammen. Die geringe Ausbeute aus der krystallisierten Substanz erklärt sich dann aus dem Mangel an Jodwasserstoffsäure.

Digitized by Google

II. Über das Galgantöl;

von *Emil Fromm* und *Hermann Fluck*.

(Eingelaufen am 16. April 1914.)

Im Galgantöl wurden bisher die folgenden Bestandteile aufgefunden: *Cineol*, nachgewiesen als Bromwasserstoffverbindung von Schimmel & Co.[1]) und als Chlorwasserstoffverbindung von Schindelmeiser[2]); *Eugenol*, beobachtet von Horst[3]); d-α-Pinen, nachgewiesen von Schindelmeiser[4]) als Nitrosochlorid und als Nitrolpiperidid; endlich ein *Sesquiterpen*, beobachtet von Schindelmeiser in einer Fraktion Siedep. 230—240°, isoliert in Gestalt eines Dichlorhydrates $C_{15}H_{24}.2HCl$, Schmelzpunkt 51°, welches im Vakuum unzersetzt destilliert.

Etwas mehr als ein Kilogramm eines von der Firma Schimmel & Co.-Miltitz gelieferten, reinen Galgantöles wurde der fraktionierten Destillation, teils im Vakuum und auf dem Wasserbade, teils bei Atmosphärendruck und direkt unterworfen. Dabei ergaben sich Anreicherungen der Fraktionen bei 157—159°, bei 171—173°, bei 208—210°, ferner bei 250—260° und bei 260—270°. Die über 270° siedenden Anteile waren nur klein, bei längerem Stehen schied sich aus diesen eine krystallisierende Verbindung ab.

Aus allen Fraktionen war durch Alkali nur wenig Substanz in Lösung zu bringen, wenn das zur Untersuchung vorliegende Öl überhaupt Eugenol enthielt, so war es nur in sehr geringer Menge vorhanden, jedenfalls nicht zu 25 Proz., wie Horst beobachtet hat.

---

[1]) Ber. April 1890, 21.
[2]) Chem.-Zeitung 29, 308 (1905).
[3]) Pharm. Zeitschr. f. Rußl. 39, 279.
[4]) a. a. O.

Digitized by Google

Der Vorlauf.

Der Vorlauf, Siedep. 157—159°, stellt den kleinsten Bestandteil des Öles dar und dürfte das von Schindelmeiser nachgewiesene Pinen enthalten. Er wurde nicht näher untersucht.

Das Cineol.

Der Stoff vom Siedep. 171—173° ist der Hauptbestandteil des Galgantöles und identisch mit dem bereits mehrere Male im Galgantöle nachgewiesenen *Cineol.*

Auch durch sehr häufig wiederholte und sorgfältige Fraktionierung gelingt es nicht, das Cineol aus dem Galgantöle rein abzuscheiden. Die Analysen der konstant bei 171—173° siedenden Fraktion ergaben stets zu hohe Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte. Als das in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung des Cineols mit „angesäuerter" Jodjodkaliumlösung ausgearbeitet war, ließ sich das Cineol nicht nur in der Fraktion vom Siedepunkt 171—173°, sondern auch in den Nachbarfraktionen nachweisen. Die Titration der reichsten Fraktionen ergab in einem Falle 61 Proz., in einem anderen Falle 85 Proz. Cineol. Hier erhob sich die Frage, ob das Cineol aus den reichen Fraktionen in Gestalt des *Cineoldijodidjodhydrates* abgeschieden und rein gewonnen werden kann. Das ist nun in der Tat der Fall. Während Santonin und Artemisin aus ihren Dihalogenidhalogenhydraten schon durch Behandlung mit kaltem Wasser wieder abgespalten werden, ist die entsprechende Jodverbindung des Cineols beständiger und wird zwar nicht durch Wasser, wohl aber durch Alkalien nach den folgenden Gleichungen gespalten:

$$C_{10}H_{18}OJ_2 + 2\,NaOH = C_{10}H_{18}O + NaOJ + NaJ + H_2O,$$
$$C_{10}H_{18}O,\,HJ + NaOH = C_{10}H_{18}O + NaJ + H_2O.$$

Zur Gewinnung reinen Cineols schüttelte man die oben erwähnten reichen Cineolfraktionen mit über-

Digitized by Google

schüssiger saurer Jodjodkaliumlösung, filtrierte das abgeschiedene Jodid ab, wusch es mit Wasser und zerlegte es mit wäßriger, verdünnter, kalter Natronlauge. Mit dem so erhaltenen Produkt wurde das ganze Verfahren abermals wiederholt. So gewann man aus der oben erwähnten Fraktion mit 61 Proz. Cineol einen Stoff, welcher bei der Titration 99,4 Proz. Cineol zeigte und aus der Fraktion mit 85 Proz. ein Cineol von 99,7 Proz. Das letztere Produkt erstarrte nach dem Trocknen mit entwässertem Glaubersalz bei -1° und war auch nach dem Ergebnis der Analyse völlig rein.

0,1312 g gaben 0,3728 CO_2 und 0,1411 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{18}O$	Gef.
C	77,9	77,50
H	11,7	12,04

Aus diesem reinen Cineol wurde mit saurer Jodjodkaliumlösung das *Cineoldijodidjodhydrat* abermals dargestellt und nach dem Trocknen auf einem Tonteller analysiert:

0,1392 g gaben 0,1767 CO_2, 0,0713 H_2O und 0,0764 J.
0,1412 g „ 0,1843 CO_2 und 0,0773 J (der Wasserwert ging durch Zerbrechen des Chlorcalciumrohres verloren).

	Ber für $C_{20}H_{37}O_2J_3$	Gef.	
C	34,8	34,62	35,59
H	5,37	5,73	—
J	55,2	54,87	54,8

Demnach ist Cineol erneut im Galgantöl nachgewiesen, es läßt sich mit der sauren Jodjodkaliumlösung annähernd titrimetrisch bestimmen und über sein Dijodidjodhydrat rein darstellen.

Die Fraktion vom Siedep. 208—210°.

Dieser Bestandteil des Öles stellt ein hellgelbes Öl von zimtartigem Geruch dar und ist im Galgantöl nur in geringer Menge zu etwa 1—2 Proz. vorhanden.

0,1426 g gaben 0,4104 CO_2 und 0,1439 H_2O.
0,1429 g „ 0,4120 CO_2 „ 0,1380 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{10}H_{16}O$	Gef.	
C	78,94	78,49	78,63
H	10,53	11,20	10,81

Der neue Stoff entspricht also der Formel $C_{10}H_{16}O$, reduziert ganz schwach ammoniakalische Silberlösung, liefert weder mit Bisulfit, noch mit Phenylhydrazin, noch mit Hydroxylamin ein charakterisierbares Derivat, reagiert aber auch nicht mit metallischem Natrium oder mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid. Demnach ist bis jetzt noch keine Andeutung über die Art der Bindung des Sauerstoffes zu erhalten gewesen. Bei der Oxydation ergab die Verbindung $C_{10}H_{16}O$ sowohl saure, wie neutrale Oxydationsprodukte, welche beide Neigung zur Krystallisation zeigten, aber in so geringen Mengen entstanden, daß eine nähere Untersuchung nicht durchführbar war.

Die Sesquiterpene.

Aus der Fraktion vom Siedep. 230—240° hat Schindelmeiser[1]) durch Einleiten von Salzsäuregas ein öliges Produkt isoliert, welches bei der Vakuumdestillation ein Dihydrochlorid $C_{15}H_{24}.2HCl$, Schmelzp. 51°, lieferte. Ein Dihydrochlorid von diesem Schmelzpunkt war bis dahin nicht bekannt, also mußte Schindelmeiser ein neues Sesquiterpendihydrochlorid in Händen gehabt haben.

Erstes Sesquiterpen.

Die Fraktionierung des vorliegenden Musters Galgantöl ergab bei 230—240° nur eine kleine Zwischenfraktion, dagegen Anreicherungen bei 250—260° und bei 260—270°. Bei weitergehender Zerlegung dieser beiden Anteile in Fraktionen von 3° erwies sich der bei 260 bis 263° siedende Anteil als der weitaus reichhaltigste. Er wurde daher zuletzt über Natrium im Vakuum destilliert und ging unter diesen Bedingungen bei 12 bis 15 mm und 138—140° nur noch blaßgelb gefärbt über.

[1]) Chem.-Zeitung **29**, 308 (1905).

Digitized by Google

0,1376 g gaben 0,4455 CO_2 und 0,1423 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{24}$	Gef.
C	88,2	88,3
H	11,8	11,57

Die Fraktion vom Siedep. 260—263° stellt also ein Sesquiterpen dar, welches trotz des etwas abweichenden Siedepunktes mit dem Sesquiterpen von Schindelmeiser identisch sein konnte. Für diese Ansicht spricht zunächst das Ergebnis des folgenden Versuches:

0,2093 g entfärbten 12,3 ccm einer Lösung von 2,6894 g Brom in 100 ccm Chloroform, ohne Entwicklung von Bromwasserstoff.

Ber. für $C_{15}H_{24}$	Br_2	$2Br_2$	Gef.
	6,1 ccm	12,2 ccm	12,3 ccm

Das Sesquiterpen vom Siedep. 260—263° ist demnach doppelt ungesättigt und addiert 4 At. Brom; eben dasselbe hat aber Schindelmeiser an seinem Sesquiterpen beobachtet. Dennoch ist das neue Sesquiterpen nicht mit der von Schindelmeiser beschriebenen Substanz identisch; denn es verhält sich gegen Salzsäure anders wie jenes.

Behandelt man nach der Vorschrift von Schindelmeiser eine Lösung des Sesquiterpens in der doppelten Menge Äther in einer Kältemischung dauernd mit Chlorwasserstoffgas, so scheidet sich eine winzige Menge von Krystallen eines Dichlorhydrates aus, von welchem nachher noch die Rede sein soll. Das Dichlorhydrat von Schindelmeiser soll in der ätherischen Lösung verbleiben und aus derselben durch Vakuumdestillation in krystallisiertem Zustande gewonnen werden. Als man die ätherische Lösung aber eintrocknete und den Rückstand der Vakuumdestillation unterwarf, erhielt man allerdings ein hellgelbes Öl, Siedep.$_{18}$ 150—155°, dasselbe erstarrte aber nicht und war bei eingehender Untersuchung chlorfrei, also *unverändertes Sesquiterpen*. Es liegt also ein neues Sesquiterpen vor, welches zwar

Digitized by Google

doppelt ungesättigt ist, aber Chlorwasserstoff nicht addiert. Diese Unfähigkeit mit Salzsäure zu reagieren, ermöglicht es auch, noch gewisse Mengen des *indifferenten Sesquiterpens* aus den Mutterlaugen des Dichlorhydrates eines zweiten sogleich zu beschreibenden Sesquiterpens zu gewinnen. Die aus diesen Laugen wiedergewonnenen öligen Substanzen zeigten bei der Vakuumdestillation Siedepunkt$_{18}$ 150—155°, waren chlorfrei und ergaben die für das Sesquiterpen verlangten Werte:

0,2096 g gaben 0,6732 CO_2 und 0,2240 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{24}$	Gef.
C	88,2	87,6
H	11,8	11,95

Zweites Sesquiterpen.

Da das Sesquiterpen vom Siedep. 260—263° (Siedepunkt$_{18}$ 150—155°) überhaupt kein Chlorhydrat bildet, mußten die geringen Mengen eines solchen, welche sich bei der Behandlung der Ätherlösung mit Chlorwasserstoffgas ausgeschieden hatten von geringen Verunreinigungen durch einen in der Nähe, wahrscheinlich höher siedenden Stoff herrühren. In der Tat lieferten alle Fraktionen von 255° aufwärts, am meisten aber der Rückstand von der Destillation des indifferenten Sesquiterpens mit Natrium, bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung ziemlich reichliche Mengen schöner Krystalle eines Dichlorhydrates. Ein sorgfältiger Vergleich der Produkte aus allen einzelnen Fraktionen ergab, daß alle untereinander gleich waren, indem alle aus heißem Alkohol in schönen Nadeln vom Schmelzp. 118° krystallisierten und miteinander keine Schmelzpunktsdepression gaben.

0,1221 g gaben 0,2918 CO_2, 0,1072 H_2O und 0,0313 Cl.

	Ber. für $C_{15}H_{24}.2HCl$	Gef.
C	65,00	65,18
H	9,38	8,82
Cl	25,65	25,63

Digitized by Google

Das eben beschriebene *Sesquiterpendichlorhydrat*, $C_{15}H_{24}.2HCl$, hat dieselbe Zusammensetzung und denselben Schmelzpunkt wie das *Cadinendichlorhydrat* und es lag daher die Vermutung nahe, daß es mit diesem identisch sei. Indessen gab das Dichlorhydrat aus Galgantöl mit zwei Präparaten von Cadinendichlorhydrat, von denen eines unbekannter Herkunft war, während das andere aus Galbanumöl stammt, eine deutliche Schmelzpunktsdepression von etwa 10°

So *enthält* also das *Galgantöl zwei Sesquiterpene*, deren eines gegen Chlorwasserstoff indifferent ist, deren anderes ein Dichlorhydrat liefert, welches mit Cadinendichlorhydrat isomer, aber nicht identisch ist.

Die krystallisierte Substanz im Nachlauf.

Aus den hochsiedenden Anteilen scheiden sich zuweilen bei längerem Stehen weiße Nadeln aus, welche aus heißem Alkohol durch Ausspritzen mit Wasser rein gewonnen werden, bei 167° schmelzen und der Formel eines *Sesquiterpenhydrats* $C_{15}H_{26}O$ entsprechen. Zu weiterer Untersuchung reichte die geringe Menge nicht aus.

0,1360 g gaben 0,4050 CO_2 und 0,1449 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{26}O$	Gef.
C	81,10	81,22
H	11,72	11,92

Digitized by Google

Überführung des Dibenzalacetons in Derivate des Diphenylcyclopentans;

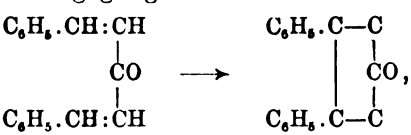
von *H. J. v. Liebig.*

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingelaufen am 16. April 1914.)

Durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid auf Dibenzalaceton erhielten Vorländer und M. Schrödter[1]) die *Sulfonsäure eines acetylierten Ketoenols*, $C_{17}H_{14}O_2$, welches bei der Spaltung mit Alkali in der Hitze *Desoxybenzoin* neben *Acetophenon, Oxalsäure, Benzoesäure* und einem Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des *α-Methylstilbens* ergab.

Dies berechtigte zu der Annahme, daß das Dibenzalaceton bei der Reaktion in ein Derivat des Diphenylcyclopentans übergegangen war:



denn nur aus einem solchen können sich durch Spaltung Desoxybenzoin und Methylstilben bilden.

Vorländer und Schrödter wiesen darauf hin, daß das Ketoenol den Produkten nahestehen müßte, welche Japp und seine Mitarbeiter[2]) aus Benzil und Aceton dargestellt haben.

Das Anhydracetonbenzil von Japp und das Ketoenol haben die gleiche Zusammensetzung $C_{17}H_{14}O_2$, zeigen aber ein gänzlich verschiedenes Verhalten:

Das Ketoenol krystallisiert aus Alkohol in farblosen

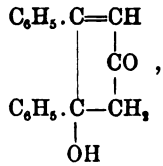
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1490 (1903); **37**, 1133 (1904) von Liebig, Diss. Halle a. S. 1904.

[2]) Japp u. Miller, Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 179 (1885). Japp u. Burton, Zentralbl. 1887, 386. Japp u. Lander, ebenda 1896 II, 171; 1897 I, 596; 1901 II, 406.

Digitized by Google

Nadeln und schmilzt bei 177°; es gibt eine schwarzviolette Eisenchloridreaktion. Als schwache Säure löst es sich in Alkalilauge auf, doch wenig in Sodalösung. Nach seiner Entstehungsweise ist es aufzufassen als ein Oxydationsprodukt des Dibenzalacetons.

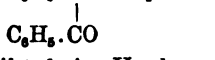
Das Anhydracetonbenzil dagegen ist ein Kondensationsprodukt aus Aceton und Benzil:



es krystallisiert in gelben Nadeln; sein Schmelzpunkt liegt bei 147°; es gibt *keine* Eisenchloridfärbung und ist in ätzendem oder kohlensaurem Alkali nicht löslich.

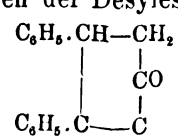
Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Vorländer habe ich versucht, die Konstitution des Ketoenols aufzuklären.

Ich unterwarf es einer oxydativen Spaltung, zuerst durch Behandlung mit Chromsäure in heißer essigsaurer Lösung; später mit Kaliumpermanganat in kalter Acetonlösung: Beide Methoden lieferten neben Kohlensäure Oxalsäure, Benzoesäure, Benzil und *Desylessigsäure*,



Die Säure gibt beim Kochen mit Alkalilauge *Desoxybenzoin*, Acetophenon, Benzoesäure und Oxalsäure.

Auf Grund der oxydativen Spaltung des Enols, der Überführung in Benzil und in Desylessigsäure ist erwiesen, daß bei der eigenartigen Reaktion mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure tatsächlich die beiden β-Kohlenstoffe des Dibenzalacetons miteinander in Verbindung getreten sind. Sodann darf man folgern, daß im Ketoenol das Methylen der Desylessigsäure enthalten ist:

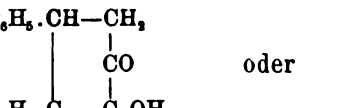


Digitized by Google

Wenn das Ketoenol ein Derivat des Cyclopentans ist, so mußte es bei der Reduktion mit Jodwasserstoff den bei 47° schmelzenden Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{18}$ liefern, welchen zuerst Japp und Burton[1]) aus Anhydracetonbenzil mittelst rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 130° erhielten, das *1,2-Diphenylcyclopentan*,

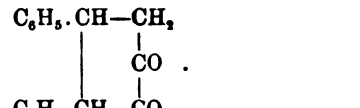
$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH-CH_2 \\ \quad\quad\quad\

Das Gesamtverhalten des Ketoenols, seine Eigenschaften als schwache Säure, seine Beziehungen zum Benzil und der Desylessigsäure, sowie zum Anhydracetonbenzil kann man durch folgende Formel zum Ausdruck bringen:



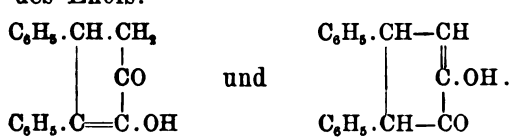
(1,2)-Diphenylcyclopenten-(2)-olon-(3,4)

oder

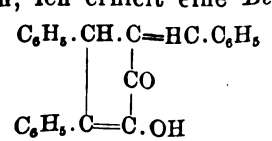


(1,2)-Diphenylcyclopentandion-(3,4)

Das Enol-Hydroxyl ist, wie zu erwarten, sehr reaktionsfähig. Man kann es acetylieren, benzoylieren, mit Anilin zu einem Anilid umsetzen, usw. Die *Monoacetylverbindung des Enols*, die schon Vorländer und Schrödter dargestellt haben, erhielt ich sowohl durch Erhitzen des Enols mit Acetylchlorid, wie auch durch Schütteln der alkalischen Enollösung mit Essigsäureanhydrid. Merkwürdigerweise gewann ich zwei isomere *Monobenzoylderivate*. Das eine (feinste Nädelchen, hochschmelzend) entsteht aus Enol und Benzoylchlorid bei 100°; das andere (monokline Prismen, tiefschmelzend) erhält man beim Benzoylieren nach Schotten-Baumann. Beide Benzoate lassen sich durch alkoholisches Kali leicht verseifen unter Abspaltung von Benzoesäure, und entsprechen vielleicht den möglichen zwei tautomeren Formen des Enols:



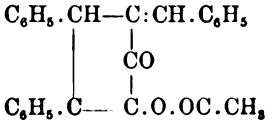
Das in der Strukturformel neben CO stehende *Methylen* läßt sich durch Kondensation des Enols mit *Benzaldehyd* in Gegenwart alkoholisch-wäßriger Kalilauge nachweisen; ich erhielt eine *Benzalverbindung*,



Digitized by Google

welche, ihrer Struktur entsprechend, stärker sauer ist, als das Enol selbst.

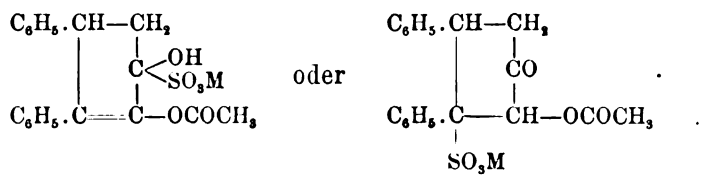
Durch Acetylierung der Benzalverbindung verschwinden die sauren Eigenschaften und die Eisenchloridfärbung:



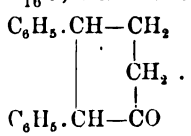
Als Keton reagiert das Ketoenol mit *Hydroxylamin*; die nach den gebräuchlichen Oximierungsmethoden dargestellten Substanzen sind *amorph* und besitzen nicht die Eigenschaften normaler Oxime; ihr stark saurer Charakter weist auf die Bildung einer komplexen Hydroxamsäure hin.

Aus der oben aufgestellten Dionformel muß man entnehmen, daß die Verbindung als Orthodiketon imstande ist, mit Orthodiaminen (Phenylendiamin, Toluylendiamin) Chinoxalinderivate zu bilden. Wider Erwarten konnten jedoch Kondensationsprodukte mit o-Phenylendiamin bisher *nicht* isoliert werden.

G. Metge hat nachgewiesen, daß *das primäre Reaktionsprodukt aus Dibenzalaceton, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure* bereits den Cyclopentanring enthält. Der *Schwefligsäureverbindung des acetylierten Ketoenols*, deren Salze leicht zu isolieren sind, könnte man folgende Konstitution zuerteilen:



Die Salze liefern bei der Reduktion mit Jodwasserstoff Diphenylcyclopentan, mit Natriumamalgam ein Zwischenprodukt, ein *Keton* $C_{17}H_{16}O$, wahrscheinlich von der Formel

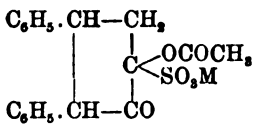


Digitized by Google

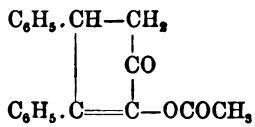
Das Keton wird auch aus dem Ketoenol bei gemäßigter Reduktion gebildet und ergibt schließlich mit Jodwasserstoff Diphenylcyclopentan. Die Annahme, daß der Ring bei der Spaltung der Schwefligsäureverbindung durch Alkalien sekundär entsteht, ist durch Gewinnung des gleichen Reduktionsproduktes aus der Schwefligsäureverbindung und aus dem Ketoenol als hinfällig erwiesen.

Gegen die oben stehende Konstitution der acetylierten Schwefligsäureverbindung muß indessen angeführt werden, daß es Metge nicht gelang, die Salze der Verbindung synthetisch durch Einwirkung von sauerem, schwefligsauerem Alkali auf die Acetylverbindung des Ketoenols darzustellen.

Auch umgekehrt, durch Verseifung der Schwefligsäureverbindung mit gelinde wirkenden Mitteln, wie Natriumacetat, Zinkoxyd, Natriumäthylat u. a., war keine Beziehung zum acetylierten Ketoenol aufzufinden, denn beide Gruppen, $COCH_3$ und SO_3M, werden ziemlich gleichzeitig aufgespalten. Das Acetyl hat demzufolge in der acetylierten Schwefligsäureverbindung und im acetylierten Ketoenol eine verschiedene Funktion, vielleicht



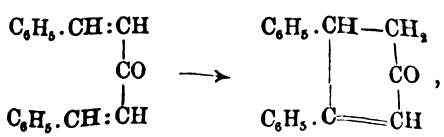
Acetylierte Schwefligsäureverbindung



Acetyliertes Ketoenol

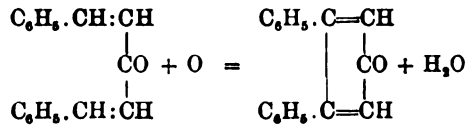
Unaufgeklärt bleibt durch die vorstehende Untersuchung, auf welchem Wege die eigenartige Umwandlung des Dibenzalacetons in das Ketoenol bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid vor sich geht.

Die Verknüpfung der beiden β-Kohlenstoffatome des Ketons kann entweder die Folge einer direkten Additionsreaktion:

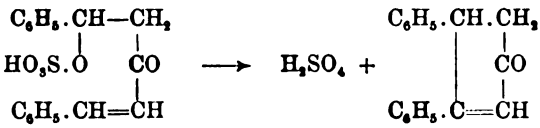


Digitized by Google

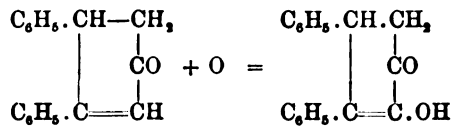
oder einer Oxydationsreaktion sein:



Möglicherweise wirkt auch die Schwefelsäure derart, daß sie sich anfangs an die Doppelbindungen des Dibenzalacetons anlagert und dann in anderer Weise wieder abspaltet, z. B.



Das kondensierte Keton wird dann von der Schwefelsäure oxydiert:



Gegen die direkte *Additionsreaktion* spricht die Tatsache, daß Dibenzalaceton, in Berührung mit konz. Schwefelsäure, *ohne* Essigsäureanhydrid, *unverändert* bleibt.[1])

Zugunsten der Oxydationsreaktion ist anzuführen, daß die Verknüpfung zweier Benzalreste zu Benzilderivaten durch Oxydation wiederholt beobachtet worden ist, z. B. der Übergang von Benzalphenylhydrazon in Benzilosazon.[2])

Die Abspaltung von Bromwasserstoff aus verschiedenen Brom-Additionsprodukten des Dibenzalacetons führt nach Versuchen von Th. Hellthaler nicht zu einer ringförmigen Verkettung der β-Kohlenstoffatome des Ketons.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure auf Dibenzalaceton.

Zu einer Mischung von 50 g feinzerriebenem reinem Dibenzalaceton und 125 g Essigsäureanhydrid läßt man

---

[1]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 36, 1481 und 1484 (1903).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, Ref. 863 (1896); 31, 1249 (1898).

Digitized by Google

unter fortwährendem Rühren und bei Außenkühlung mit Eis allmählich 60 g konz. Schwefelsäure fließen. Das Keton löst sich nach Zusatz der ersten Tropfen Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe auf. Man regelt den weiteren Zusatz der Schwefelsäure so, daß sich die Mischung nicht über 25° erwärmt. Gibt man die Schwefelsäure zu schnell hinzu und erwärmt die Mischung zu stark, so geht die rote Farbe in dunkelbraun mit grüner Fluorescenz über, unter Bildung harziger Zersetzungsprodukte. In der Kälte bildet sich ein mehr oder weniger dicker Krystallbrei der Verbindung aus Dibenzalaceton $+ 2H_2SO_4$, welche sich etwa bis zum Verbrauch des ersten Drittels der Schwefelsäure vermehrt, dann aber häufig schon während des Zusatzes des Restes der Säure unter Schwefeldioxydentwicklung zu einer klaren, rotbraunen, sirupartigen Flüssigkeit auflöst. Diese muß in kaltem Wasser klar löslich sein; andernfalls tut man gut, sie in verschlossener Stöpselflasche 2—3 Stunden zu schütteln, wobei sehr bald vollständige Lösung eintritt, welche die freie *acetylierte Schwefligsäure-Verbindung* des *Diphenylcyclopentenolons* enthält:

$$(CH_3CO)C_{17}H_{12}O_2(H.SO_3H).$$

Die angewandten Mengen der Reagenzien haben sich erfahrungsgemäß als brauchbar erwiesen; sie entsprechen 1 Mol. Keton, ungefähr 5 Mol. Essigsäureanhydrid und 3 Mol. Schwefelsäure. Daß dieser große Überschuß der beiden letzteren im Vergleich zur Menge des Ketons nicht unbedingt zum Zustandekommen der Reaktion erforderlich ist, zeigt ein Versuch, bei dem auf 1 Mol. Dibenzalaceton etwas mehr als 1 Mol. Essigsäureanhydrid und kaum $1\frac{1}{2}$ Mol. Schwefelsäure in Anwendung kamen, und bei dem das gleiche Reaktionsprodukt, allerdings unter starker Verharzung, gebildet wurde.

Auch das mit Essigsäureanhydrid befeuchtete orangefarbene Hydrosulfat des Dibenzalacetons verwandelt sich ohne Zugabe einer weiteren Menge Schwefelsäure nach mehrtägigem Aufbewahren im Exsiccator in die wasser-

Digitized by Google

lösliche Schwefligsäureverbindung. Es genügt also schon eine kleine Menge Essigsäureanhydrid zur Herbeiführung der Reaktion.

Kaliumsalz der acetylierten Schwefligsäureverbindung des Diphenylcyclopentenolons,
$(CH_3CO)C_{17}H_{13}O_2(H.SO_3K)$.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes läßt man die oben gewonnene Lösung aus 50 g Dibenzalaceton, welche die acetylierte Schwefligsäureverbindung des Diphenylcyclopentenolons enthält, in eine mittelst Salz-Eis-Kältemischung gekühlte Auflösung von 270 g Kaliumcarbonat in 600 ccm Wasser allmählich unter Rühren einfließen. Das Kaliumsalz scheidet sich sofort als gelbbrauner Niederschlag aus; es ist schwerer löslich und daher zur Abscheidung besser geeignet, als das von Vorländer und Schrödter näher untersuchte Natriumsalz. Es wird auf großen Porzellannutschen abgesaugt und zur Entfernung des Alkalis mit wenig Wasser gewaschen. Gewicht des an der Luft getrockneten rohen Salzes 80—90 g.

Die Reinheit des Salzes läßt bisweilen zu wünschen übrig; harzige Bestandteile, rote Flocken, gaben Anlaß zur Bildung brauner schmieriger Niederschläge. Zum Umkrystallisieren wurden 30 g Kaliumsalz, welches nicht alkalisch reagieren darf, in 400 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst und mit Tierkohle gekocht. Aus der gelben filtrierten Lösung scheidet sich das Salz in feinen, farblosen Nadeln als voluminöser Niederschlag ab. Will man das rohe Salz, um Verluste zu vermeiden, nicht auswaschen, so führt man das erste Umkrystallisieren mit essigsäurehaltigem Wasser aus. Das Kaliumsalz enthält 1 Mol. H_2O.[1]) Von anderen Salzen, welche G. Metge[2]) analysiert hat, seien erwähnt:

[1]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1493 (1903).
[2]) Dissert. Halle a. S. 1904.

Digitized by Google

Bariumsalz $(C_{19}H_{17}O_6S)_2Ba$ + 4 bis 5 Mol. H_2O, nach dem Trocknen bei 100—120°.

Calciumsalz $(C_{19}H_{17}O_6S)_2Ca$ + 5 Mol. H_2O, farblose Nadeln, in Wasser schwer löslich.

Zinksalz $(C_{19}H_{17}O_6S)_2Zn$ + $3H_2O$, glänzende Nadeln, aus heißem Wasser gut krystallisierbar.

Darstellung des Ketoenols; *Diphenylcyclopentenolon*, $C_{17}H_{14}O_2$.

Zur Enolbereitung muß das rohe Kaliumsalz (80 bis 90 g) in Lösung gebracht werden.

Man übergießt es zuerst mit einem Liter heißen Wassers, schlämmt es unter sorgfältigem Zerreiben fein auf, und säuert mit Essigsäure schwach an; man setzt noch 3—4 Liter siedendes Wasser hinzu, und kocht unter fortwährendem Rühren auf, so daß eine klare, dunkle Lösung entsteht. Ohne das Sieden zu unterbrechen, gibt man dann allmählich eine Lösung von 75 g Krystallsoda in 200 ccm Wasser hinzu und kocht einige Minuten: alsbald scheidet sich das Ketoenol in goldbraun schimmernden Schuppen krystallinisch aus; die heiße Flüssigkeit wird dann mit Eisessig angesäuert, wobei Schwefeldioxyd entweicht. Nach dem Erkalten saugt man das Enol ab, wäscht es und trocknet es auf Tontellern. Ausbeute: etwa 32 g lufttrocknes Enol aus 50 g Dibenzalaceton, d. i. 60 Proz. der Theorie.

Mitunter scheidet sich nach längerem Stehen noch etwas Enol aus den Mutterlaugen ab. Kaliumsalz aus schlechter Sulfosäure läßt viel Harz beim Aufkochen mit Wasser ungelöst. Gießt man von den Schmieren ab und kocht dann die Lösung mit Soda, so gewinnt man nur wenig unreines Enol.

Aus Alkohol, unter Zusatz von Tierkohle, krystallisiert das Ketoenol in farblosen Nadeln. Schmelzp. 176°. Sehr schön krystallisiert es aus Eisessig in langen Nadelbüscheln, und aus Aceton, dem ein wenig Wasser zugesetzt ist, in Spießen, aus Schwefelkohlenstoff in kleinsten Nädelchen.

Digitized by Google

Das Enol löst sich leicht in stark verdünnter Kalilauge, weniger in Natronlauge, spurenweise in Sodalösung.

Es reduziert beim Kochen ammoniakalische Silberlösung, aber nicht Fehlingsche Lösung.

Die alkoholische Lösung des Enols wird durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt.

Zu allen Versuchen wurde das Enol so, wie es durch Spaltung des Kaliumsalzes gewonnen war, verwendet, ohne weitere Reinigung durch Umkrystallisieren: ein hellgraubraunes Pulver, das auf dem Platinblech restlos verbrennt.

Benzoylverbindungen des Diphenylcyclopentenolons.

Je nach der Art der Benzoylierung bilden sich verschiedene Benzoylderivate:

a) Die Lösung von 1 g Enol in 8prozentiger wäßriger Kalilauge wurde bei stetem Überschuß des Alkalis mit 2—3 g Benzoylchlorid unter Abkühlung geschüttelt. Es entstanden schleimige Niederschläge, die sich schwer filtrieren ließen. Das so erhaltene Benzoat (3 g aus 7 g Enol) ist nach dem Trocknen äußerst leicht löslich in Alkohol.

Es wurde in wenig warmem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle aufgenommen, filtriert, und bei langsamem Verdunsten des Weingeistes zur Krystallisation gebracht: große, farblose Prismen, die an der Wand des Glases in Rosetten anschießen; es schmilzt bei 124° (Erweichen bei 119°).

Die Verbindung ist nicht löslich in Alkalilauge und gibt keine Eisenchloridfärbung.

I. 0,2167 g gaben 0,6438 CO_2 und 0,1051 H_2O.
II. 0,2041 g „ 0,6031 CO_2 „ 0,0964 H_2O.
III. 0,2476 g „ 0,7315 CO_2 „ 0,1180 H_2O.

	Ber. für $C_{24}H_{18}O_3$	Gef. I	II	III
C	81,3	81,0	80,6	80,6
H	5,1	5,4	5,3	5,3

Digitized by Google

0,2911 g gaben, gelöst in 12,19 g Benzol, eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,381°.

	Ber. für $C_{24}H_{18}O_2$	Gef.
Molgew.	354	320

Verseifung des Benzoats. Die Lösung von etwa 0,5 g Benzoat in 250 ccm Alkohol, dem einige Kubikzentimeter 50 prozentiger Kalilauge zugesetzt waren, blieb in verschlossener Flasche 14 Tage stehen. Nach dem Abdunsten des Alkohols entsteht ein rotbrauner Niederschlag des in der alkalischen Flüssigkeit schwer löslichen Kaliumsalzes des Enols.

Man löst den Niederschlag in Wasser und fällt mit Essigsäure das Enol aus, welches an seinem Schmelzpunkt und an der Eisenchloridfärbung leicht zu erkennen ist. Benzoesäure ist im alkalischen Filtrat nachzuweisen.

b) Die Mischung von je 1 g (1 Mol.) Enol und 2 g (3 Mol.) Benzoylchlorid wurde eine Stunde im Wasserbad erhitzt bis zum Verschwinden der Eisenchloridreaktion.

Die harte, braune Masse wurde sodann mit kalter verdünnter Kalilauge zur Entfernung der Benzoesäure verrieben. Dem Reaktionsprodukt haftet, auch nach sorgfältigem Auswaschen, etwas braunes Harz an; man entfernt dies mit wenig kaltem Weingeist. Wenn man dann den Körper aus kochendem Weingeist, in dem er schwer löslich ist, unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, erhält man die Verbindung in feinsten seidenweichen, weißen Nädelchen; Schmelzp. 173°; unlöslich in Kalilauge; gibt mit Eisenchlorid keine Färbung; erhalten 3 g Benzoat aus 8 g Enol.

I. 0,1532 g gaben 0,4567 CO_2 und 0,0781 H_2O.
II. 0,1057 g „ 0,3113 CO_2 „ 0,0546 H_2O.
III. 0,1879 g „ 0,5592 CO_2 „ 0,0907 H_2O.

	Ber. für $C_{24}H_{18}O_2$	Gef. I	Gef. II	Gef. III
C	81,29	81,3	80,3	81,1
H	5,08	5,7	5,7	5,4

Digitized by Google

0,2527 g gaben, gelöst in 13,08 Benzol, eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,297°.

	Ber. für $C_{24}H_{18}O_3$	Gef.
Molgew.	354	332

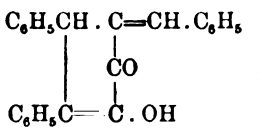
0,5 g der hochschmelzenden Verbindung wurden mit alkoholischem Kali ebenso behandelt, wie das isomere tiefschmelzende Benzoat. Nach dem Verdunsten des Alkohols blieb in der stark alkalischen Flüssigkeit ein braunroter, flockiger Niederschlag zurück, aus dessen wäßriger Lösung mit Essigsäure flockiges Enol ausfällt; Schmelzp. 172°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol.

Das stark alkalische Filtrat enthielt Benzoesäure.

Acetylverbindung des Diphenylcyclopentenolons.

Da das Ketoenol isomere Benzoate liefert, so wurde auch die Acetylierung nach verschiedenen Methoden durchgeführt. Jedoch ergaben sich hier weder bei der direkten Acetylierung durch Erwärmen des Ketoenols mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid, noch bei der Acetylierung des in wäßrig-alkalischer Lösung befindlichen Ketoenols isomere Acetylprodukte. Die bereits von Vorländer und Schroedter beschriebene Acetylverbindung schmilzt bei 143—144°.

Benzaldiphenylcyclopentenolon[1]),



Die Lösung von 1 g Enol und 2,5 g Benzaldehyd in verdünntem Weingeist wird mit 1—2 ccm 10prozentiger Kalilauge versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Die Kondensation ist in wenigen Stunden beendet; man säuert die orange Lösung mit Essigsäure an und verjagt Alkohol und Reste von Benzaldehyd mit Wasser-

[1]) Vgl. F. W. Gray, Trans. Chem. Soc. 95, 2138 (1909).

Digitized by Google

dampf; die ausgefällte Benzalverbindung ist nach dem Trocknen ein hellgelbes, sandiges Pulver. Ausbeute 1,3 g.

Die Verbindung gibt in alkoholischer Lösung eine schwarzbraune Eisenchloridfärbung, ist löslich in ätzendem und kohlensaurem Alkali mit orangeroter Farbe; mit konz. Schwefelsäure entsteht eine scharlachrote Lösung. Sie ist schwer löslich in Chloroform und Alkohol und krystallisiert daraus in feinen, glänzenden, gelben Nadeln; Schmelzp. 223—224°.

0,0936 g gaben 0,2921 CO_2 und 0,0468 H_2O.

	Ber. für $C_{24}H_{16}O_2$	Gef.
C	85,20	85,11
H	5,32	5,56

Die Substanz ist schwer verbrennlich; bei einigen Analysen habe ich den Kohlenstoffgehalt um 1 Proz. zu niedrig gefunden.

Acetylderivat der Benzalverbindung.

Nach dem Kochen mit Essigsäureanhydrid gewinnt man aus der Lösung der Benzalverbindung durch Verdünnen mit Wasser das Acetat als feinen, gelblichen Niederschlag; — unlöslich in Alkalilauge, leicht löslich in Alkohol; es krystallisiert in nahezu farblosen, anscheinend rhombischen Tafeln, Schmelzp. 149°; es gibt keine Eisenchloridfärbung. Es wird durch Kochen mit Alkalilauge sofort verseift, auch tritt die Eisenchloridfärbung des Benzalenols beim Erhitzen der alkoholischen Lösung auf.

Benzoyliert man nach Baumann-Schotten, so erhält man ein nahezu farbloses Benzoylderivat, das sich wie die Acetylverbindung verhält.

Anilid des Diphenylcyclopentenolons.

Die Lösung von 1 Tl. Enol in 8 Tln. Anilin wurde 8 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt; beim Einrühren in verdünnte Salzsäure schied sich ein schmieriger Niederschlag aus, der zu einem dunklen körnigen Pulver eintrocknete; durch wiederholtes Umkrystallisieren aus

Digitized by Google

Benzol mit Kohle erhielt ich das Anilid in gelblich weißen, feinen Nädelchen, Schmelzp. 133°, unlöslich in Alkalilauge; es gibt keine Eisenchloridfärbung.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Enol.

Läßt man die Lösung von etwa 1 g Enol und 1 g Phenylhydrazin in 20 ccm Chloroform einige Tage im verschlossenen Glase stehen, so kann man eine Abscheidung von Wassertropfen beobachten, die auf dem Chloroform schwimmen; aus der dunkelbraunen Lösung wird dann durch Eisessig ein gelbes Hydrazon gefällt. — Vermeidet man einen Überschuß an Chloroform, so scheiden sich mitunter aus der Lösung selbst nach einigen Tagen gelbe Nädelchen aus; durch Konzentrieren gewinnt man eine größere Menge des krystallinischen Hydrazons, das nach dem Auswaschen mit wenig Eisessig bei 175—180° schmilzt.

Einwirkung von Hydroxylamin auf das Enol.

Man läßt die Lösung von 1 Mol. Enol und 5 Mol. Hydroxylaminhydrochlorid in stark verdünnter Kalilauge einige Tage stehen; dann wird die schwachgefärbte Lösung, der man noch etwas Wasser zugesetzt hat, filtriert und mit Salzsäure unter Kühlung angesäuert; es scheidet sich ein schneeweißer Niederschlag in dichten Flocken aus; er trocknet zu einem hellen, feinen Mehl, Schmelzp. 162°, unter Zersetzung; erhalten: aus 1 g Enol 0,7—0,8 g. Ich habe den Körper aus keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel krystallinisch erhalten können.

0,0942 g gaben 7,0 ccm Stickgas bei 10° u. 748,5 mm Druck.
0,1997 g „ 14,8 ccm „ „ 9,2° „ 754 mm „ .

Gef. N: 8,8 8,8.

Die Zahlen deuten auf eine Verbindung mit 2 Mol. Hydroxylamin hin, doch ist die Zusammensetzung nicht genau ermittelt worden, da die Einheitlichkeit der Substanz fraglich war.

Digitized by Google

Die Verbindung löst sich außerordentlich leicht in Sodalösung auf, reduziert Fehlingsche Lösung nicht, sondern gibt damit ein graugrünes Kupfersalz, das selbst beim Kochen nicht verändert wird; in Säuren ist sie nicht, oder schwer löslich; mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung entsteht eine tiefgrüne Färbung, die nach einiger Zeit in dunkelbraun übergeht.

Versuche mit o-Phenylendiamin führten zu keinem Kondensationsprodukt. Wenn man molekulare Mengen Enol und Diamin in essigsaurer[1]) oder alkoholischer Lösung im Wasserbad erwärmt oder kocht, und die Reaktionsprodukte dann untersucht, so gewinnt man aus den braunen Gebilden das Ketoenol wieder zurück, das durch Krystallform, Schmelzpunkt, Alkalilöslichkeit und Eisenchloridreaktion erkennbar ist.

Oxydation des Diphenylcyclopentenolons mit Permanganat in Acetonlösung.

Die Lösung von 6 g Enol in 1 Liter reinen Acetons, das durch Kochen über Permanganat von oxydablen Substanzen befreit ist[2]), wird unter Eiskühlung allmählich mit etwa 7 g staubfeinem Permanganat versetzt; das Permanganat löst sich leicht auf; anfangs verschwindet die rotviolette Tönung rasch, später langsamer.

Wenn die Färbung nach einer halben Stunde noch besteht, ist die Oxydation beendet, dieser Punkt ist nach etwa 10 Stunden erreicht.

Man filtriert dann vom Manganhyperoxyd ab und wäscht mit Aceton nach; der Manganschlamm, der die sauren Oxydationsprodukte in Form ihrer Kaliumsalze enthält, wird mit Wasser ausgelaugt; beim Ansäuern der Laugen mit Salzsäure erhält man ein Gemisch der Rohsäuren (hauptsächlich Benzoesäure), die mit Äther aus-

[1]) Hinsberg, diese Annalen **237**, 327 (1887)

[2]) F. Sachs, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 501 (1901).

Digitized by Google

gezogen oder auch abfiltriert werden können. Die Acetonlösung destilliert man ab; der Rückstand, Benzil, ist mehr oder weniger verharzt. Ausbeute aus 30 g Enol 8 g Säuregemisch, 5 g rohes Benzil.

Gewinnung von Desylessigsäure aus dem Säuregemisch.

Die Säuren werden so lange mit Wasser ausgekocht, bis die Auszüge beim Erkalten sich nicht mehr trüben. Auf diese Weise wird die Benzoesäure entfernt.

Die braunen, harzigen Körner, die zurückbleiben, sind in acetonhaltigem Wasser leicht löslich. Kocht man die Lösung, um das Aceton zu verdampfen, bis zum Auftreten einer feinen Trübung und läßt ganz allmählich erkalten, so krystallisieren schön ausgebildete Doppelpyramiden von Desylessigsäure aus. Erhalten 4 g aus 8 g Säuregemisch stark: lichtbrechende Krystalle, die Oktaedern in hohem Grade gleichen. Schmelzp. 158 bis 160°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 162—163°.

0,2623 g gaben 0,7237 CO_2 und 0,1389 H_2O.
0,2370 g „ 0,6548 CO_2 „ 0,1248 H_2O.
0,2195 g „ 0,6061 CO_2 „ 0,1180 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_3$	Gef.		
C	75,60	75,24	75,36	75,32
H	5,50	5,88	5,85	5,97

0,1097 g Säure in wäßriger Acetonlösung erforderten 4,82 ccm Barytwasser (F. 0,1015); 0,0994 g brauchten 4,05 ccm (F. 0,1015).

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_3$	Gef.	
Äqu. Gew.	254	224	242

Das *Silbersalz* habe ich aus der neutralen Lösung des Bariumsalzes mit Silbernitrat ausgefällt; schneeweißer, flockiger Niederschlag.

0,1397 g hinterließen nach dem Glühen 0,0412 Ag, d. i. 29,49 Proz. Ag.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_3$	Gef.
Äqu. Gew.	254	259

Natriumsalz. In einem Tropfen Sodalösung löst sich ein Körnchen der Säure rasch auf, beim Reiben mit einem Glasstab entsteht sofort ein Brei perlmutter-

Digitized by Google

glänzender, feiner Schuppen des Na-Salzes, das in Wasser ziemlich leicht löslich ist.

Zur Identifizierung wurde die Säure nach J. Thiele[1]) in die beiden Lactone verwandelt und mit der aus Natriumdesoxybenzoin und Bromessigester[2]) dargestellten Desylessigsäure verglichen.

Gewinnung von Benzil.

Das Rohbenzil von der Oxydation des Ketoenols mit Permanganat, ein etwas harziges, hellbraunes, nach Acetophenon riechendes Produkt, läßt sich aus Aceton oder aus Alkohol umkrystallisieren; feine, gelbe Nadeln oder Prismen; Schmelzp. 96—97°. Das Benzil wurde, um dessen gewiß zu sein, in das bei 232° schmelzende Osazon, ferner in Benzilsäure (Schmelzp. 150°) verwandelt.

Aus stark verharzten Produkten der Oxydation habe ich das Benzil mit Wasserdampf isoliert; merkwürdigerweise ist es dann fast farblos, schmilzt bei 93—94°, gibt das gewöhnliche Osazon. Die Eigenschaft des Benzils, mit Wasserdämpfen, wenn auch nur in geringem Maße, flüchtig zu sein, ist bisher noch nicht beobachtet worden.

Verhalten der Desylessigsäure gegen Kalilauge.

Vorländer und Schrödter[3]) erhielten beim Kochen des Enols (20 g) mit *verdünnter Kalilauge* Desoxybenzoin (5 g) und Acetophenon (1,2 g); ich habe dieselben Produkte auch aus Desylessigsäure gewonnen, daneben auch Oxalsäure und Benzoesäure. Man kann demnach für die Zersetzung des Ketoenols eine oxydative, hydrolytische Aufspaltung zu Desylessigsäure und eine weitere Zersetzung dieser Säure annehmen.

---

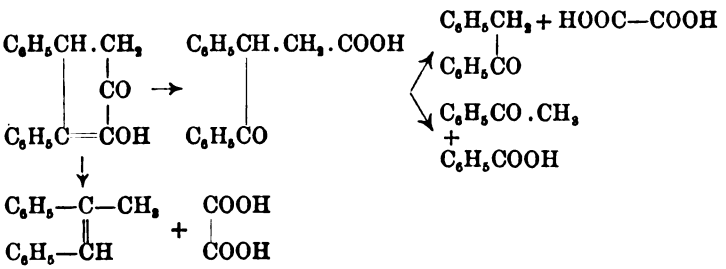
[1]) Diese Annalen **306**, 196 (1899) und **319**, 164 (1901).

[2]) Knoevenagel, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 1350 (1888); J. Thiele, diese Annalen 319, 163 (1901).

[3]) a. a. O.

Digitized by Google

Kochen des Enols mit *konz. Kalilauge* führt, nach Vorländer und Schrödter[1]), zu einem ungesättigten Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{14}$, dem α-Methylstilben. Desylessigsäure wird unter diesen Umständen hauptsächlich in Benzoesäure verwandelt, wie ich beobachtet habe. Doch kann das Methylstilben durch Spaltung des Ketoenols neben Oxalsäure entstehen:



a) 4 g Desylessigsäure wurden in einer Kupferflasche mit 200 g *15prozentiger Kalilauge* $6\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die nachfolgende Wasserdampfdestillation ergab in $1\frac{1}{2}$ Liter Destillat 0,46 g Desoxybenzoin als flockig krystallinischen Niederschlag. Das von dem Keton befreite Destillat wurde mit essigsaurer Phenylhydrazinlösung geschüttelt; nach 12 stündigem Stehen hatte sich Acetophenonphenylhydrazon in feinen, gelblichen Krystallschuppen abgeschieden, die nach einigen Stunden auf dem Tonteller zu einem braunen Harz zerflossen. Aus der alkalischen Flüssigkeit in der Flasche erhielt ich durch Ansäuern und Ausäthern 1,72 g Benzoesäure; in den ausgeätherten sauren Mutterlaugen wurde nach Zugabe von Natriumacetat die Oxalsäure als Kalksalz gefällt; 0,22 g CaO zeigten an: 0,35 g Oxalsäure.

Im ganzen gewonnen aus 4 g Desylessigsäure: 1,72 g Benzoesäure, 0,35 g Oxalsäure, 0,46 g Desoxybenzoin, neben einer nicht gewogenen Menge Acetophenon.

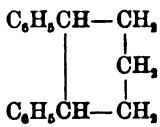
b) 2 g Desylessigsäure wurden in der Kupferflasche mit 125 g *49prozentiger Kalilauge* gekocht und gleich-

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

zeitig mit Wasserdämpfen destilliert. In den ersten 200 ccm Destillat waren nur Spuren von Desoxybenzoin enthalten; weitere 100 ccm Kondenswasser blieben klar; dagegen erhielt ich diesmal 1,89 g nahezu reine Benzoesäure; berechnet 1,92 g. Oxalsäure konnte kaum nachgewiesen werden, Acetophenongeruch undeutlich. Bei einem anderen Versuch lieferten 2 g Desylessigsäure und 50 ccm 50 prozentiger Kalilauge nach 17 stündigem Erhitzen unter Rückfluß ebenfalls nur ganz wenig Desoxybenzoin neben 0,75 g Benzoesäure.

Reduktion des Diphenylcyclopentenolons mit Jodwasserstoff; *Diphenylcyclopentan*, $C_{17}H_{18}$.



Ich habe den von F. Japp und seinen Mitarbeitern beschriebenen Kohlenwasserstoff[1]) durch Erhitzen des Ketoenols mit rauchender Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,96) im Rohr auf 130° und auch durch Kochen mit konz. Säure (spez. Gew. 1,7), am Rückflußkühler erhalten; die letztere Methode ist weit bequemer als die erstere.

10 g Enol und 10 g roter Phosphor werden in einem Kölbchen mit einem großen Überschuß, etwa 100 ccm konz. Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) gemischt. Man gibt Bimssteinstückchen hinzu, verbindet das Kölbchen mittelst Asbestpfropfens mit einem Rückflußkühler und erhitzt zum gelinden Sieden über möglichst kleiner Flamme; nach 14 Stunden ist die Reaktion beendet; mitunter ist ein krystallinisches Sublimat im Kühlrohr; in der hellen sirupösen Flüssigkeit ist ein weiches rotes Harz suspendiert, man gießt ab und destilliert das Harz

[1]) Journ. chem. Soc. **51**, 423 (1887); **71**, 130 (1897); **79**, 1023 (1901); Zentralbl. 1887, 386; 1896 II, 171; 1897 I, 596; 1901 II, 406 u. 579.

Digitized by Google

mit Wasserdämpfen.[1]) Mit dem Kondenswasser gehen farblose Öltröpfchen über, die in der mit Eis gekühlten Vorlage zu weißen, krystallinischen Flocken erstarren. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis nichts mehr übergeht. Ausbeute aus 10 g Enol etwa 6 g Kohlenwasserstoff, d. i. 68 Proz. der Theorie.

Der Körper ist fast rein, Schmelzp. 45°. Er krystallisiert aus Alkohol in farblosen, langen, flachen Nadeln, Schmelzp. 46°.

Der Kohlenwasserstoff ist mit dem von Japp beschriebenen und nach dessen Verfahren aus Anhydracetonbenzil auch von mir dargestellten Produkte vollkommen identisch.

0,2783 g gaben 0,9370 CO_2 und 0,2154 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{18}$	Gef.
C	91,87	91,81
H	8,13	8,60

0,3602 g gaben in 16,6 Benzol 0,515° Gefrierpunktserniedrigung.

	Ber. für $C_{17}H_{18}$	Gef.
Molgew.	222	215

Gelegentlich einiger Versuche mit dem Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{18}$ erhielt ich eine aus Eisessig in feinen, rhombischen Blättchen krystallisierende *Tetranitroverbindung*, Schmelzp. 217° unter Zersetzung.

Man trägt den feinzerriebenen Kohlenwasserstoff unter Rühren allmählich in eiskalte rauchende Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) ein, worin er sich auflöst. Beim Eingießen in viel Wasser wird die Verbindung in weißen Flocken ausgefällt. Ausbeute theoretisch.

Aus Salpetersäure krystallisiert der Körper in langen Nadeln.

0,1190 g gaben 13,75 ccm feuchtes Stickgas bei 10,5° und 769 mm Druck.

---

[1]) Die Wasserdampfdestillation ist viel weniger umständlich, als die Vakuumdestillation, welche Japp angibt.

Digitized by Google

0,1533 g gaben 17,70 ccm feuchtes Stickgas bei 10,8° und 765,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{14}(NO_2)_4$	Gef.	
N	13,93	13,97	13,91

Reduktion der acetylierten Schwefligsäureverbindung des Diphenylcyclopentenolons mit Jodwasserstoff;

nach Versuchen von *G. Metge.*[1])

Man erhitzt eine Mischung von 5 g Kaliumsalz mit 5 g rotem Phosphor und 20 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure am Rückflußkühler zum Sieden. Die Abspaltung und Reduktion der schwefligen Säure macht sich bald durch Entweichen von Schwefelwasserstoffgas bemerkbar. Nach 4—5 stündigem Sieden läßt man die Mischung erkalten, befreit das aus rotem Phosphor und organischen Substanzen bestehende Gemenge von der überstehenden saueren Flüssigkeit und destilliert es mit Wasser, um das *Diphenylcyclopentan* mit Wasserdampf überzutreiben. Der Kohlenwasserstoff sammelt sich in farblosen, bald erstarrenden Tropfen in der Vorlage und krystallisiert aus Alkohol in langen, weißen Nadeln; Schmelzp. 47°; er ist identisch mit dem von Japp gewonnenen und oben beschriebenen Diphenylcyclopentan.

Reduktion des Kaliumsalzes der acetylierten Schwefligsäureverbindung und des Diphenylcyclopentenolons mit Natriumamalgam;

nach Versuchen von *G. Metge.*

30 g rohes *Kaliumsalz* wurden in einem Liter Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure durch Erwärmen gelöst. Nach der Filtration und Abkühlung auf Zimmertemperatur wurde die klare gelbbraune Flüssigkeit in einen hohen Porzellanbecher gegossen und unter stetem Durchleiten eines sehr starken Kohlensäurestromes mit etwa 300 g 3prozentigem Natriumamalgam, das nach

[1]) Dissert. Halle a. S. 1904.

Digitized by Google

und nach in bohnengroßen Stücken zugesetzt wurde, reduziert. Unter Bildung von Schwefelwasserstoff vollzog sich die Reaktion in etwa 2 Stunden. Es schied sich ein schmutziggrauer sandiger Körper in wechselnder Menge aus, gewöhnlich etwa 3 g Rohprodukt. Aus Weingeist krystallisierte er beim raschen Abkühlen in glitzernden, kleinen sechsseitigen Prismen und Doppelpyramiden. Das geeignetste Mittel zum Umkrystallisieren ist Methylalkohol, aus dem der Körper in farblosen, durchsichtigen, harten Krystallen sich ausscheidet. Er ist in Sodalösung und Alkalilauge schwer löslich. Gegen kalte alkalische Kaliumpermanganatlösung ist er beständig. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Er schmilzt bei 175°. Nach achttägigem Stehen des lufttrocknen Reduktionsproduktes über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator zeigte sich kein Gewichtsverlust.

0,2476 g gaben 0,8007 CO_2 und 0,1517 H_2O.
0,3473 g in 17,4540 g Benzol gaben 0,444° Gefrierp.-Erniedr.
0,5001 g „ 17,4540 g „ „ 0,616° „ „

	Ber. für $C_{17}H_{16}O$	Gef.	
C	86,44	86,19	
H	6,78	6,81	
Molgew.	236	229	237

Die gleiche Verbindung $C_{17}H_{16}O$ erhält man, wenn man eine *essigsaure Lösung des Salzes mit Natriumamalgam* versetzt. Man fügt der Lösung etwas mehr als die dem frei werdenden Alkali äquivalente Menge Eisessig zu und bewirkt die Vermischung mit einem Rührwerk. Man verwendet auf 30 g Rohsalz etwa 400 g Amalgam und 31 g Eisessig. Die Abscheidung erfolgt vielleicht etwas schneller als im Kohlensäurestrom. Die Ausbeute ist bei dieser Methode die gleich geringe wie bei der ersteren. In seinen Eigenschaften unterscheidet sich der Körper nicht von dem soeben besprochenen.

0,1220 g gaben 0,3861 CO_2 und 0,0801 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O$	Gef.
C	86,44	86,31
H	6,78	7,29

Digitized by Google

Zur *Reduktion des Diphenylcyclopentenolons* löst man 8 g rohes Enol in etwa $^1/_2$ Liter 5 prozentiger Kalilauge. Bei allmählichem Zusatz von Natriumamalgam bei Zimmertemperatur vollzieht sich die Reduktion, allerdings sehr langsam. Die Ausbeute ist auch hier gering. Man gewinnt meist nur etwa 2 g Rohprodukt durch Ausschütteln mit Äther. Große Mengen harziger, in Äther schwer löslicher Produkte bleiben zurück. Der Körper ist mit dem aus dem Kaliumsalz gewonnenen identisch.

I. 0,1761 g gaben 0,5612 CO_2 und 0,1161 H_2O.
0,1669 g in 10,3135 Benzol gaben 0,361° Gefrierp.-Erniedr.
II. 0,1869 g gaben 0,5908 CO_2 und 0,1209 H_2O.
0,1669 g in 15,0145 Benzol gaben 0,249° Gefrierp.-Erniedr.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O$	Gef. I	Gef. II
C	86,44	86,91	86,21
H	6,78	7,33	7,18
Molgew.	236	229	228

Die bei 175° schmelzende Verbindung $C_{17}H_{16}O$ läßt sich weder mit Essigsäureanhydrid noch mit einer Mischung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat acetylieren. Nach dem Erhitzen und Abkühlen der Lösung in Essigsäureanhydrid krystallisiert die Verbindung unverändert in großen, harten Krystallen aus. Mit Phenylhydrazin in warmer Eisessiglösung entstand ein krystallinisches Reaktionsprodukt, welches wegen seiner Zersetzlichkeit nicht näher untersucht werden konnte. Durch Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor geht die Verbindung $C_{17}H_{16}O$ in Diphenylcyclopentan über.

Digitized by Google

Über Metallverbindungen mit komplex gebundener Oxalsäure;

von *A. Werner.*

[Erste Mitteilung: Über Monooxaloverbindungen.]

Mitarbeiter: *E. Bindschedler, E. Blatter, Ch. Sackur, H. Schwarz* und *H. Surber.*

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Zürich.]

(Eingelaufen am 7. Mai 1913.)

Das Oxalsäureion ist ein ausgeprägt komplexbildendes Radikal und deshalb ist die Zahl der komplexen, als Oxalosalze zu bezeichnenden Oxalsäureverbindungen sehr groß. Trotzdem liegen nur wenige Arbeiten vor, die sich mit der Konstitution dieser Verbindungen befassen.

Ich bin deshalb schon seit längerer Zeit mit Untersuchungen beschäftigt, welche einwandfreie Grundlagen für den Ausbau der Konstitutionslehre der Oxalosalze liefern sollen. In der Zwischenzeit haben auch andere Forscher wertvolle Beiträge zu dieser Frage veröffentlicht, so daß sich heute, im Rahmen der Koordinationslehre, ein anschauliches Bild von den Konstitutionsverhältnissen der großen Mehrzahl dieser Verbindungen entwickeln läßt.

Wir haben uns hauptsächlich mit Monooxalo-, Dioxalo- und Trioxaloverbindungen dreiwertiger Metalle beschäftigt, d. h. mit Verbindungen, welche auf ein Atom eines dreiwertigen komplexbildenden Metallatoms einen, zwei oder drei Oxalsäurereste enthalten.

In dieser Mitteilung werden wir uns mit den Monooxaloverbindungen befassen, die recht einfach konstituiert sind und deshalb Genaueres über die Bindungsmöglichkeiten des Oxalsäurerestes festzustellen erlauben. Monooxalometallammoniakverbindungen sind zuerst von S. M. Jörgensen genauer untersucht worden, der die

Digitized by Google

Oxalopentamminkobaltisalze und die Oxalotetramminkobaltisalze:

$$\left[\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{C_2O_4}\\(\mathrm{NH_3})_5\end{matrix}\right]\mathrm{X} \quad \text{und} \quad \left[\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{C_2O_4}\\(\mathrm{NH_3})_4\end{matrix}\right]\mathrm{X},$$

beschrieben hat.

Gemeinschaftlich mit A. F. Vilmos habe ich die Oxalodiäthylendiaminkobaltisalze, $[C_2O_4Co\,en_2]X$, untersucht, und P. Pfeiffer und S. Basci haben die Oxalotetramminchromisalze, $[C_2O_4Cr(NH_3)_4]X$, dargestellt.

Gemeinschaftlich mit Mc. Cutcheon habe ich vor einiger Zeit gezeigt, daß die Oxalodiäthylendiaminkobaltisalze in optisch-aktiven, spiegelbildisomeren Formen auftreten. Ferner werden im folgenden noch die Oxalodiäthylendiaminchromisalze und die Oxalodiaquoäthylendiaminchromisalze, welche nachstehenden Konstitutionsformeln entsprechen, beschrieben.

$$[\mathrm{C_2O_4Cr\,en_2}]\mathrm{X}, \qquad \left[\mathrm{C_2O_4Cr}\begin{matrix}(\mathrm{OH_2})_2\\\mathrm{en}\end{matrix}\right]\mathrm{X}.$$

Die Verbindungen vom Typus der Oxalopentammin- und der Oxalotetramminsalze ähneln sich äußerlich, zeigen aber im Verhalten gegenüber Mineralsäuren einen tiefgreifenden Unterschied. Die Oxalopentamminkobaltisalze zeichnen sich nämlich durch die Fähigkeit aus, saure Salze zu bilden, während die Verbindungen der Oxalotetramminkobaltireihe solche Verbindungen nicht geben.

Hierin drückt sich der Unterschied in der Bindungsweise der Oxalatreste aus. In den Pentamminsalzen besetzt der Oxalsäurerest nur eine Koordinationsstelle und steht infolgedessen nur durch ein Sauerstoffatom in direkter Bindung mit dem Zentralatom, während die zweite Valenz des Oxalsäurerestes im Sinne folgender Konstitutionsformel in der zweiten Sphäre abgesättigt wird.

$$\left[\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{O.CO-CO}\\(\mathrm{NH_3})_5\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\begin{matrix}\\\mathrm{O}\end{matrix}\right]\mathrm{X}.$$

Infolge davon addieren die Oxalopentamminsalze

Digitized by Google

leicht Säuren unter Bildung von sauren Salzen, denen folgende Konstitution zuzuschreiben ist:

$$\left[\mathrm{Co}\cdot\mathrm{O}.\mathrm{CO}.\mathrm{CO}.\mathrm{OH}\,(\mathrm{NH_3})_5\right]\mathrm{X_2}.$$

Dieses Verhalten entspricht vollkommen demjenigen der Sulfitopentamminkobaltisalze (I), welche ebenfalls saure Salze geben (II):

$$\text{I.}\ \left[\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{SO_2}\text{—}\mathrm{O}\\ (\mathrm{NH_3})_5\text{—}\end{matrix}\right]\mathrm{X}, \qquad \text{II.}\ \left[\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{SO_2H}\\ (\mathrm{NH_3})_5\end{matrix}\right]\mathrm{X_2}.$$

In den Oxalotetramminsalzen besetzt der Oxalsäurerest zwei Koordinationsstellen, so daß beide Valenzen des Oxalsäurerestes in der ersten Sphäre des Zentralatoms abgesättigt werden.

Die Konstitutionsformel dieser Verbindungen ergibt somit folgendes Bild:

$$\left[\mathrm{A_4Me}\begin{matrix}\mathrm{O—CO}\\ \mathrm{O—CO}\end{matrix}\right]\mathrm{X},$$

welches deutlich zeigt, daß der Oxalsäurerest vollkommen symmetrisch gekettet ist. Durch diese Formel erklärt sich der Unterschied im Verhalten der Tetramminsalze in bester Weise.

Der nur durch eine Valenz an das Zentralatom gekettete Oxalsäurerest kann unter Umständen auch noch andere anomale Erscheinungen veranlassen. So haben wir z. B. vergeblich versucht, aus Aquopentamminchromsalzen durch Einwirkung von Oxalsäure die Oxalopentamminchromreihe nach folgendem Reaktionsschema darzustellen:

$$\left[\mathrm{Cr}\,(\mathrm{NH_3})_5\,\mathrm{OH_2}\right]\mathrm{X_3} + \mathrm{C_2O_4H_2} = \left[\mathrm{Cr}\,(\mathrm{NH_3})_5\begin{matrix}\mathrm{OC—CO}\\ \diagdown\!\!\diagup\mathrm{O}\end{matrix}\right]\mathrm{X_2} + \mathrm{H_2O} + \mathrm{HX}.$$

Unter den gewählten Reaktionsbedingungen entstehen stets Oxalotetramminsalze, d. h. der Oxalsäurerest verdrängt beim Eintritt ein Ammoniakmolekül, um mit zwei Valenzen in direkte Bindung zum Chrom zu treten.

Es stellt sich nun noch die Frage, ob der Oxal-

Digitized by Google

säurerest am Zentralatom zwei beliebige Koordinationsstellen oder aber nur zwei in cis-Stellung befindliche besetzen kann. Aus den bis jetzt festgestellten Beobachtungen folgt, daß das letztere der Fall sein muß. Es ergibt sich dies aus der Tatsache, daß nur eine Reihe von Verbindungen $[(C_2O_4)MeA_4]X$, besteht, d. h. es tritt keine Stereoisomerie wie bei den Verbindungen auf, in denen die beiden intraradikalen X unabhängig voneinander sind. Daß in dieser Reihe der Oxalrest in cis-Stellung eingreift, ergibt sich aus der Möglichkeit, die Oxalodiäthylendiaminmetallverbindungen, z. B. die Reihe $[C_2O_4Co\,en_2]X$, in optisch-aktiven Isomeren darzustellen, was bei Besetzung von zwei trans-Stellen durch die C_2O_4-Gruppe nicht möglich wäre.

Noch sei hervorgehoben, daß der Oxalsäurerest an Kobalt stabiler gebunden ist als an Chrom. Während nämlich die Chromverbindungen schon beim kurzen Aufkochen mit Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure den Oxalsäurerest abgeben, ist dies bei den Kobaltverbindungen nicht der Fall.

Diese bleiben dabei vollkommen unverändert.

Auch Monooxalotriamminverbindungen sind dargestellt worden, nämlich die Oxaloaquotriamminkobaltisalze. Ein erstes Salz dieser Reihe, das Nitrat, habe ich schon früher[1]) als Oxalodiaquotriamminkobaltinitrat beschrieben; es hat sich aber gezeigt, daß 1 Mol. Wasser extraradikal gekettet ist, so daß dem Salz die Formel: $\left[C_2O_4Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\OH_2\end{matrix}\right]NO_3 + 1\,H_2O$, zukommt. Ferner ist das Sulfat der Reihe von S. P. L. Sörensen[2]) erhalten worden. Wir haben diese Verbindungsreihe, die der allgemeinen Formel $\left[C_2O_4Co\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]X$ entspricht, eingehend untersucht. Dabei ist festgestellt worden, daß die Salze durch Ammoniak glatt in die Hydroxoverbindung übergehen:

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 15, 162 (1897).

[2]) Studier over Kobaltidoxalater, Kopenhagen 1899, 110.

Digitized by Google

$$\left[C_2O_4Co\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]X + NH_3 = NH_4X + \left[C_2O_4Co\begin{matrix}OH\\(NH_3)_3\end{matrix}\right].$$

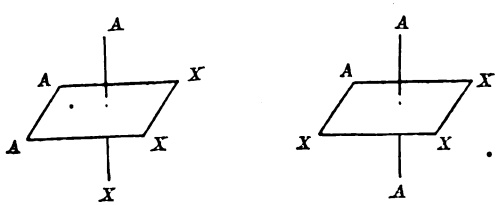
Diese Hydroxoverbindung ist in Wasser nahezu unlöslich. Sie addiert sehr leicht wieder Säuren und bildet die Aquosalze zurück. Bei der Einwirkung von konz. Säure oder bestimmter Salze verwandeln sich die Aquosalze unter Austritt des intraradikalen Wassermoleküls in Acidosalze im Sinne der folgenden Reaktionsgleichung:

$$\left[C_2O_4Co\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]X \longrightarrow C_2O_4Co\begin{matrix}X\\(NH_3)_3\end{matrix} + H_2O.$$

Von diesen Oxaloacidotriamminsalzen sind die folgenden dargestellt worden:

$$C_2O_4Co\begin{matrix}Cl\\(NH_3)_3\end{matrix}; \quad C_2O_4Co\begin{matrix}NO_2\\(NH_3)_3\end{matrix}; \quad C_2O_4Co\begin{matrix}NCS\\(NH_3)_3\end{matrix}.$$

Bei diesen Verbindungen war es nun möglich, die von der Theorie vorausgesehene und lange gesuchte geometrische Isomerie der Verbindungen $Me\frac{A_3}{X_3}$ in überzeugender Weise nachzuweisen. Für Verbindungen dieser Zusammensetzung leiten sich nämlich aus der Oktaederformel folgende beiden Konfigurationsformeln ab:



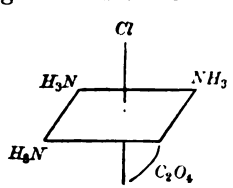
Die erste kann als cis-Form, die zweite als trans-Form bezeichnet werden. Bis jetzt finden sich in der Literatur zwei Verbindungen beschrieben, welche Isomerieerscheinungen aufweisen, die im Sinne dieser Konfigurationsformeln gedeutet werden können, nämlich die Trinitrotrihydroxokobaltiate von A. Rosenheim und A. Garfunkel[1]) und das Kobaltiglykokoll von K. Ley

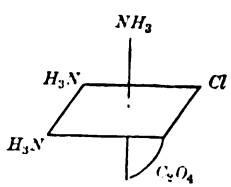
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1865 (1911).

Digitized by Google

und K. Winkler.[1]) Da bei diesen Verbindungen keine Anhaltspunkte für die Konfigurationsbestimmung gefunden worden sind, so konnten sie nur bedingt als Stütze der Koordinationsformeln herangezogen werden. In dieser Hinsicht liegen die Verhältnisse bei den neu aufgefundenen Isomeriefällen viel günstiger, wie sich aus dem folgenden ergeben wird.

S. M. Jörgensen hat ein aus Dichloraquotriammin-kobaltichlorid und Oxalsäure dargestelltes indigoblaues Chlorooxalotriamminkobalt beschrieben, das $^1/_2$ Mol. Wasser enthält. Wir haben nun festgestellt, daß das Wasser nicht zur Konstitution gehört, sondern bei 80° abgegeben wird. Verwandelt man dieses indigoblaue Chlorid in Aquonitrat (mit Silbernitrat oder mit Salpetersäure) und stellt daraus wieder Chlorosalz dar, so entsteht nicht mehr das indigoblaue Salz, sondern ein rotviolettes, welches 1 Mol. Wasser enthält, das beim Trocknen ohne Änderung der Farbe des Salzes abgegeben wird. Es bestehen somit zwei isomere, durch die verschiedene Farbe charakterisierte Chlorooxalotriamminkobaltiverbindungen: $\left[\begin{matrix}Cl \\ O_4C_2\end{matrix} Co(NH_3)_3\right]$. Es liegen in diesen beiden Verbindungen die von der Theorie vorausgesehenen Stereoisomeren vor; sie entsprechen folgenden Konfigurationsformeln:



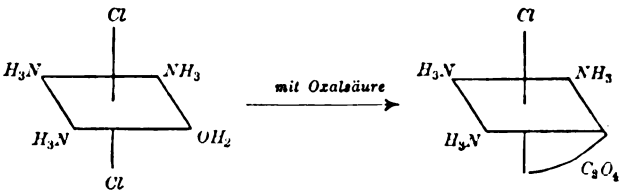


Die erste Formel kommt der indigoblauen, die zweite der rotvioletten Verbindung zu. Diese Konfigurationszuweisung ergibt sich auf Grund der Entstehung der indigoblauen Form aus 1,6-Dichloro-aquotriammin-kobaltichlorid (Dichrosalz) und Oxalsäure.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 4255 (1904).

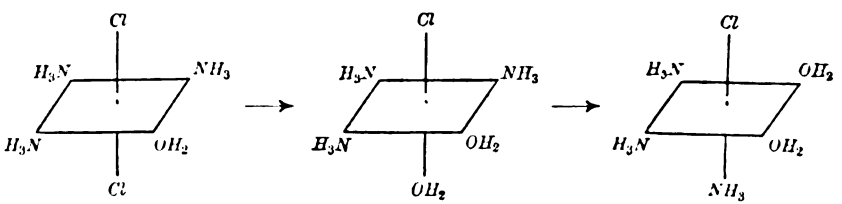
Digitized by Google

Auch die Farben der Verbindungen stimmen mit diesen Konfigurationsformeln überein, denn das Verhält-



nis ist dasselbe wie zwischen trans- und cis-Bromoisorhodanatodiäthylendiaminkobaltisalzen, wo die trans-Verbindungen blau, die cis-Verbindungen rot- bis rotlilafarbig sind.

Beim Übergang der Oxalochlorotriamminreihe in die Oxaloaquotriamminreihe tritt somit Stellungswechsel eines Ammoniakmoleküls ein. Dieses Ergebnis stimmt damit überein, daß auch bei der Einwirkung von Wasser auf Dichloroaquotriamminkobaltibisulfat zunächst ein graublaues Chlorodiaquotriamminsulfat entsteht, welches sich beim Stehen in wäßriger Lösung in eine isomere violette Verbindung umwandelt:



wobei der ganz gleiche Stellungswechsel eines Ammoniakmoleküls erfolgen muß.

Eine ganz ähnliche Isomerieerscheinung wie beim Chlorooxalotriamminkobalt ist beim Nitrooxalotriamminkobalt aufgefunden worden. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Oxaloaquotriamminkobaltisalze entsteht, wie früher schon gezeigt worden ist, ein Nitrooxalotriamminkobalt von hellziegelroter Farbe. Nach ihrer Bildung muß diese Verbindung dem violetten Chlorooxalotriamminkobalt entsprechen und somit die cis-Form sein. Durch Einwirkung von Oxalsäure auf

Digitized by Google

Trinitrotriamminkobalt konnten wir nun eine damit isomere Verbindung darstellen, welche sich im Sinne folgender Reaktionsgleichung bildet:

$$(H_3N)_3Co(NO_2)_3 + H_2O_4C_2 = (H_3N)_3Co\begin{matrix}O_4C_2\\NO_2\end{matrix} + 2HNO_2.$$

Die neue Verbindung, welche die trans-Form darstellt, hat intensiv braunrote Farbe und ist in Wasser etwa 20 mal löslicher als die cis-Form.

Eine weitere, recht interessante Verbindungsreihe die wir untersucht haben, sind die Oxalodiaquoäthylendiaminchromisalze: $\left[C_2O_4Cr\begin{matrix}(OH_2)_2\\en\end{matrix}\right]X$. Sie reagieren sauer, wie die Oxaloaquotriamminkobaltisalze, und geben bei der Einwirkung von Ammoniak das schwer lösliche Oxalohydroxoaquoäthylendiaminchrom;

$$\left[\begin{matrix}C_2O_4 & OH_2\\ & Cr\\ en & OH_2\end{matrix}\right]X + NH_3 = \left[\begin{matrix}C_2O_4 & OH\\ & Cr\\ en & OH_2\end{matrix}\right] + NH_4X.$$

Im Überschuß von Ammoniak löst sich diese Verbindung auf. Mit Säuren bildet sie die Diaquosalze zurück.

Experimenteller Teil.

I. Versuche zur Darstellung von Oxalopentamminchromisalzen. (H. Surber.)

Auf Grund der Entstehung von Oxalopentamminkobaltisalzen aus Aquopentamminkobaltisalzen und Oxalsäure konnte man erwarten, aus Aquopentamminchromsalzen durch Einwirkung von Oxalsäure zur Oxalopentamminchromreihe zu gelangen. Diese Erwartung hat sich nicht bestätigt, indem gefunden wurde, daß dabei stets ein Ammoniakmolekül ausgeschieden und Oxalotetramminsalz gebildet wird. Da wir für unsere Versuche größere Mengen Aquopentamminchrominitrat benötigten, haben wir für die Darstellung dieser Verbindung folgende recht einfache Methode ausgearbeitet.

Digitized by Google

Darstellung von Aquopentamminchrominitrat, $\left[\begin{matrix}OH_2\\Cr\\(NH_3)_5\end{matrix}\right](NO_3)_3$.

Man löst 50 g Chloropentamminchromchlorid in 800 ccm siedendem Wasser, dem man 6 ccm Salpetersäure (1,41) zugesetzt hat, auf und läßt die Lösung 2 Stunden auf Eis stehen. Hierauf filtriert man von ausgeschiedenem Purpureosalz ab (3 g) und versetzt die Lösung mit 300 ccm Salpetersäure. Beim mehrstündigen Stehen auf Eis scheidet sich das Aquopentamminchromnitrat in Form eines feinen orangegelben Krystallmehls ab. Man saugt dasselbe ab und wäscht es mit Alkohol und Äther. Ausbeute = 27 g. Beim Versetzen des Filtrats mit 750 ccm Alkohol kann man noch weitere 6 g abscheiden. Gesamtausbeute = 33 g.

Die Bildung des Aquopentamminchromnitrats erfolgt im Sinne folgender Reaktionsgleichung:

$$[ClCr(NH_3)_5]Cl_2 + H_2O + 3HNO_3 = 3HCl + [H_2O.Cr(NH_3)_5](NO_3)_3.$$

Einwirkung von Oxalsäure auf Aquopentamminchrominitrat.

Erwärmt man 10 g Aquopentamminchromnitrat (1 Mol.) $[H_2O.Cr(NH_3)_5](NO_3)_3$ mit 6 g Oxalsäure (1 Mol.) und 20 ccm Wasser unter stetem Umrühren auf dem Wasserbad, so hat sich nach etwa 5 Minuten alles gelöst und die gelbrote Farbe ist in rot übergegangen. Nach etwa 10 Minuten beginnt eine Krystallausscheidung, die beim Erkalten vollständig wird. Die von der Lösung abfiltrierten Krystalle werden mit Alkohol und Äther gewaschen. Aus dem Filtrat krystallisiert Ammonoxalat aus. Ausbeute = etwa 6 g rotes Salz. Bei längerem Erwärmen tritt Zersetzung unter Ammoniakentwicklung ein.

Zur Darstellung eines analysenreinen Produktes wird das Rohprodukt zweimal aus heißem, essigsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert. Das auf diese Weise erhaltene Salz besteht aus kleinen roten Krystallen, die in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich sind. Beim Umkrystallisieren sind vorsichtshalber einige Tropfen

Digitized by Google

Säure, am besten Essigsäure zuzusetzen, um Zersetzung zu vermeiden.

Beim trocknen Erhitzen zersetzt sich das Salz unter Ammoniakentwicklung, wobei reines Chromoxyd zurückbleibt. Bei vorsichtigem Erwärmen verliert es das Krystallwasser.

Bei längerem Erhitzen in wäßriger Lösung erfolgt ebenfalls Zersetzung unter Ammoniakentwicklung; durch Zusatz von Alkali kann sie beschleunigt, durch Zusatz von Säuren verzögert werden.

Das neue Salz gibt mit Calciumchlorid keine Fällung, aber beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Kaliumpermanganat oder Chromtrioxyd tritt Entwicklung von Kohlensäure ein, woraus zu schließen ist, daß ein maskierter Oxalsäurerest vorhanden ist.

Mit Nitronreagens erhält man einen krystallinischen Niederschlag und bei der Einwirkung von konz. Salzsäure in der Kälte entsteht cis-Dichlorotetramminchromisalz.

Auf Grund dieser Reaktionen ist zu schließen, daß das Salz *Oxalotetramminchrominitrat*, $[(C_2O_4)Cr(NH_3)_4]NO_3$ [1]), ist, was durch die Analyse bestätigt wurde.

Die Bildung desselben kann durch folgende Reaktionsgleichung wiedergegeben werden.

$$[H_2O.Cr.(NH_3)_5](NO_3)_3 + C_2O_4H_2 = HNO_3 + NH_4NO_3 + [(C_2O_4).Cr(NH_3)_4]NO_3 + H_2O.$$

Zur Chrombestimmung wurden 0,1—0,2 g Substanz im Platintiegel über sehr kleiner Flamme etwa 2 Stunden erhitzt, bis sich alles zersetzt hatte, und dann während einer Stunde geglüht.

0,1647 g gaben 0,0434 Cr_2O_3.
0,1353 g „ 0,0357 Cr_2O_3.
0,1767 g „ 37,7 ccm Stickgas bei 16° und 727 mm Druck.
0,1012 g „ 21,8 ccm „ „ 17° „ 730 mm „
Ammoniakbestimmung durch Destillation mit Kalilauge:
1,0322 g verbrauchten 14,2 ccm n-H_2SO_4.
0,6099 g „ 8,4 ccm n-H_2SO_4.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 38, 3599 (1905).

Digitized by Google

	Ber. für $[(C_2O_4)Cr(NH_3)_4]NO_3 + 1H_2O$	Get.	
Cr	18,05	18,03	18,05
N	24,3	23,66	23,90
NH_3	23,50	23,39	23,41

Werden 2 g Nitrat in 10 ccm heißem Wasser (mit fünf Tropfen Essigsäure) gelöst und die heiße Lösung mit 10 g Kaliumjodid, in 10 ccm Wasser gelöst, versetzt, so krystallisieren schöne rote Prismen des *Jodids* aus.

II. Oxalodiäthylendiaminchromisalze, $\left[Cr\begin{matrix}C_2O_4\\en_2\end{matrix}\right]X$.

(H. Schwarz.)

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung dieser schon vor längerer Zeit gemeinschaftlich mit H. Schwarz untersuchten Salze diente ein bei der Einwirkung von Äthylendiamin auf trioxalochromisaures Kalium entstehendes, in Wasser unlösliches, rotes Salz, welches sich als dioxaloäthylendiaminchromisaures Oxalodiäthylendiaminchrom: $\left[Cr\begin{matrix}(C_2O_4)_2\\en\end{matrix}\right]\left[Cr\begin{matrix}C_2O_4\\en_2\end{matrix}\right]$, erwiesen hat.

Zur Darstellung dieses Salzes bedient man sich der im folgenden beschriebenen Methode.

Dioxaloäthylendiaminchromiat, $\left[Cr\begin{matrix}C_2O_4\\en_2\end{matrix}\right]\left[Cr\begin{matrix}(C_2O_4)_2\\en\end{matrix}\right]$.

100 g blaues oxalsaures Chromkali werden pulverisiert, mit 320 ccm 10prozentiger Äthylendiaminlösung überschichtet und das Gemenge auf freier Flamme in einer Porzellanschale unter häufigem Umrühren bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Die grünblaue Farbe der Lösung geht dabei in violett über und beim Erkalten scheidet sich ein purpurrotes, krystallinisches, in Wasser unlösliches Salz aus, das mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wird. Ausbeute = 40—45 g.

Wird das nach dieser Methode gewonnene Salz auf dem Wasserbade mit Wasser etwa eine Stunde erhitzt,

Digitized by Google

so löst sich ein Teil auf. Beim Stehen scheiden sich in den ersten 2 Tagen karmoisinrote Krystalle des unveränderten Salzes aus, die man von der Mutterlauge trennt.

0,1274 g getrocknetes Salz gaben 0,0362 Cr_2O_3.

0,2228 g „ „ „ 30,5 ccm Stickgas bei 24° und 726 mm Druck.

0,1444 g getrocknetes Salz gaben 0,1357 CO_2 und 0,0587 H_2O.

Ber. für $\left[\begin{matrix}C_4O_2\\Cr\\en_2\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}(C_2O_4)_2\\Cr\\en\end{matrix}\right]$		Gef.
Cr	19,00	19,46
N	15,35	15,01
C	26,24	25,63
H	4,40	4,55

Beim längeren Stehen der Mutterlauge scheidet sich ein hellviolettes Salz ab, welches wahrscheinlich ein Diolsalz ist.

Jodid, $[(C_2O_4)Cr\,en_2]J$.

Wird das soeben beschriebene Salz mit reiner, konz. Chlorwasserstoffsäure im Porzellanmörser zu einem dünnen Brei verrieben, dann mit wenig Wasser verdünnt und mit festem Jodkalium versetzt, so verdickt sich nach einigem Stehen, gewöhnlich nach 2—4 Stunden, der Brei unter Bildung eines hell gelbroten Niederschlages, der in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist und deshalb durch Auswaschen von Beimengungen leicht befreit werden kann. Das so gewonnene Salz ist unreines Oxalodiäthylendiaminchromijodid und hat bei der Darstellung der folgenden Salze als Ausgangsmaterial gedient.

Um analysenreines Jodid zu erhalten, wird das trockne Rohprodukt in einem Kölbchen mit Wasser aufgeschlemmt und unter öfterem Umschütteln vorsichtig auf dem Drahtnetz erhitzt. Die gebildete Lösung ist orangerot. Erhitzt man zu hoch, so tritt ein Farbenumschlag nach violett ein, der, wenn er begonnen hat, sehr rasch erfolgt. Weil dieser Farbenumschlag eine tiefgehende Zersetzung anzeigt, so muß das Erhitzen, sobald sich die leiseste Nuancierung der orangeroten Lösung nach violettrot bemerkbar macht, unterbrochen werden.

Digitized by Google

Man filtriert rasch ab und läßt das Filtrat im Vakuumexsiccator erkalten.

Das Oxalodiäthylendiaminchromjodid krystallisiert in kleinen, stark glänzenden Nädelchen von leuchtend gelbroter Farbe. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem schwer löslich.

Aus der überhitzten violettroten Lösung scheidet sich beim Stehen ein dunkel violettrotes Salz ab, das in Wasser sehr schwer löslich ist, wahrscheinlich Oxalodiäthylendiaminchrom-dioxalodiäthylendiaminchromiat.

0,1264 g lieferten beim Abrauchen mit NH_3 0,0250 Cr_2O_3.
0,1550 g gaben 0,0304 Cr_2O_3.
0,1074 g „ 14,2 ccm Stickgas bei 20° und 735 mm Druck.
0,1710 g „ 22,6 ccm „ „ 22° „ 735 mm „ .
0,1390 g „ 0,0936 CO_2 „ 0,0560 H_2O.
0,1061 g gaben 0,0639 AgJ.

	Ber. für $[C_2O_4Cr\,en_2]J$	Gef.	
Cr	13,45	13,58	13,47
N	14,50	14,65	14,43
C	18,59	18,37	
H	4,17	4,47	
J	32,75	32,54	

Nitrat, $[C_2O_4Cr\,en_2]NO_3$.

10 g rohes Jodid werden in einem Becherglas mit 5 ccm warmem Wasser zu einem Brei verrührt. Dann fügt man eine heiße Silbernitratlösung (4,4 g Silbernitrat in 20 ccm Wasser) hinzu. Man saugt das Jodsilber ab und stellt das Filtrat über Schwefelsäure in den Exsiccator. Schon nach 3 Stunden hat sich das Nitrat in Form feiner Nädelchen von etwas hellerer Farbe als das Jodid abgeschieden. Es ist leichter löslich als das Jodid, aber immer noch schwer löslich in kaltem Wasser.

Die Ausbeute beträgt ungefähr die Hälfte des angewandten Jodids.

Läßt man die Mutterlauge behufs weiterer Krystallisation längere Zeit — einige Tage — im Exsiccator stehen, so geht die ursprünglich schön orangerote Farbe

Digitized by Google

der Lösung unter Abscheidung eines schwer löslichen, dunkelroten Salzes allmählich in blaßviolett über. Die eingehendere Untersuchung dieses Salzes steht noch aus.

0,1404 g gaben 0,0327 Cr_2O_3.
0,1284 g „ 0,0300 Cr_2O_3.
0,1331 g „ 26,5 ccm Stickgas bei 22° und 730 mm Druck.
0,1208 g „ 0,0980 CO_2 und 0,0562 H_2O.

	Ber. für $[C_2O_4Cr\,en_2]NO_3$	Gef.	
Cr	16,16	15,99	16,04
N	21,76	21,64	
C	22,33	22,12	
H	5,02	5,17	

Bromid, $[C_2O_4Cr\,en_2]Br + 1H_2O$.

Das Bromid erhält man aus dem Nitrat durch Behandeln mit Bromwasserstoffsäure.

Zu diesem Zwecke wird das Nitrat zu einem feinen Pulver verrieben, einige Zeit mit so viel reiner Bromwasserstoffsäure verrührt, bis ein dicker Brei entstanden ist und dann mit ganz wenig Wasser und mit absolutem Alkohol versetzt. Das Bromid scheidet sich krystallinisch aus und wird abgesaugt, mit verdünntem Alkohol gut ausgewaschen und aus heißem Wasser vorsichtig umkrystallisiert.

Es bildet glänzende Blättchen von leuchtend gelbroter Farbe, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in warmem Wasser leicht löslich sind und bei 100° 1 Mol. Wasser verlieren.

0,1158 g gaben 0,0264 Cr_2O_3.
0,1770 g „ 25,2 ccm Stickgas bei 18° und 729 mm Druck.
0,0681 g „ 0,0361 AgBr.
0,1868 g verloren bei 100° 0,0096 g Wasser.

Ber. für $[C_2O_4Cr\,en_2]Br + 1H_2O$		Gef.
Cr	14,65	14,59
N	15,63	15,76
Br	22,27	22,49
H_2O	5,02	5,13

Digitized by Google

Chlorid, $[C_2O_4Cr\,en_2]Cl + 1H_2O$.

Die Darstellung des Chlorids entspricht derjenigen des Bromids.

20 g Nitrat werden mit einigen Tropfen konz. reiner Chlorwasserstoffsäure zu einem dicken Brei verrieben, dieser mit wenig Wasser verdünnt und das Chlorid durch Zusatz von absolutem Alkohol ausgefällt. Der abgesaugte Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen und vorsichtig umkrystallisiert.

Von allen Salzen der Oxalodiäthylendiaminreihe ist das Chlorid das leichtest lösliche. Es krystallisiert in gelbroten, feinen Nädelchen von gleicher Nuance wie das Nitrat.

0,1509 g gaben 0,0366 Cr_2O_3.
0,1652 g „ 26,8 ccm Stickgas bei 18° und 727 mm Druck.
0,1110 g „ 0,0514 AgCl.

Ber. für $[C_2O_4Cr\,en_2]Cl + 1H_2O$		Gef.
Cr	16,72	16,64
N	17,84	17,91
Cl	11,28	11,45

Wie das Bromid, so verliert auch das Chlorid bei 100—110° 1 Mol. Wasser.

Rhodanat, $[C_2O_4Cr\,en_2]SCN$.

Eine Lösung des Chlorids wird mit Rhodankalium versetzt, wodurch das Rhodanat klein krystallinisch ausgefällt wird. Man saugt es ab und wäscht es mit Alkohol und Äther. Das lufttrockne Salz zeigt beim Trocknen keinen Gewichtsverlust.

0,1782 g gaben 0,044 Cr_2O_3.
0,1267 g „ 25,4 ccm Stickgas bei 24° und 725 mm Druck.
0,1537 g gaben 0,1493 CO_2 und 0,0757 H_2O.

Ber. für $[C_2O_4Cr\,en_2]SCN$		Gef.
Cr	16,36	17,06
N	22,04	21,98
C	26,37	26,49
H	5,06	5,51

Aus wäßriger Lösung krystallisiert das Salz in glänzenden, leuchtend gelbroten Blättchen.

Digitized by Google

III. Oxaloaquotriamminkobaltisalze, $\left[C_2O_4Co\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]X$.

(E. Bindschedler und Ch. Sackur.)

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung dieser Verbindungsreihe hat das von S. M. Jörgensen zuerst dargestellte indigblaue Salz: $\left[\begin{matrix}Cl\\C_2O_4\end{matrix}Co(NH_3)_3\right] + {}^1/_2H_2O$, gedient. Das Nitrat der Reihe ist schon früher aus dem blauen Chlorooxalotriamminkobalt durch Umsatz mit Silbernitrat erhalten worden. Man kann aber dieses Salz auch durch Einwirkung von verdünnter kochender Salpetersäure auf das blaue Chlorid gewinnen. Die Oxaloaquotriamminkobaltisalze haben bläulichrote Farbe und die meisten sind in Wasser reichlich löslich.

Recht charakteristisch ist ihr Verhalten gegen Ammoniak. Es wird nämlich 1 Mol. Säure abgespalten und es entsteht die in Wasser fast vollkommen unlösliche Hydroxoverbindung:

$$\left[C_2O_4Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\OH_2\end{matrix}\right]Cl + NH_3 = NH_4Cl + C_2O_4Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\OH\end{matrix}.$$

Diese Hydroxoverbindung hat die Eigenschaft, ein Molekül einer einwertigen Säure zu addieren und dabei die Aquosalze zurückzubilden:

$$(H_3N)_3Co\begin{matrix}C_2O_4\\OH\end{matrix} + HX = \left[(H_3N)_3Co\begin{matrix}C_2O_4\\OH_2\end{matrix}\right]X.$$

Die auf letzterem Wege dargestellten Salze sind mit den aus dem Nitrat durch doppelten Umsatz gewonnenen identisch.

Wir wollen deshalb zunächst die Hydroxobase und daran anschließend die dargestellten Oxaloaquosalze beschreiben.

Hydroxooxalotriamminkobalt, $\left[\begin{matrix}HO\\C_2O_4\end{matrix}Co(NH_3)_3\right] + 1\,H_2O$.

1 g Oxaloaquotriamminkobaltinitrat wird in 20 ccm warmem Wasser aufgelöst und die erkaltete Lösung mit

Digitized by Google

15 ccm 25prozentiger Ammoniakflüssigkeit versetzt, wodurch ein bläulichrotes pulveriges Salz abgeschieden wird, dessen Menge sich beim Stehen im Kältegemisch bedeutend vermehrt. Das Salz wird abfiltriert, mit Wasser und Alkohol gut ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

In kaltem Wasser, Alkohol und Äther ist die Verbindung unlöslich; in essigsäurehaltigem Wasser und in verdünnten Mineralsäuren löst sie sich leicht. Bei 90 bis 100° verliert sie 1 Mol. Wasser, ohne daß sich ihr Aussehen verändert.

0,0975 g gaben 0,0642 $CoSO_4$.
0,0965 g „ 0,0632 $CoSO_4$.
0,0853 g gaben 0,0312 CO_2 und 0,0404 H_2O.
0,1383 g „ 22,6 ccm Stickgas bei 22° und 729 mm Druck.
0,2237 g verloren bei 90—100° 0,0174 Wasser.

	Ber. für $[C_2O_4Co(NH_3)_3OH] + 1H_2O$	Gef.	
Co	25,29	25,05	24,91
C	10,25	9,98	
H	5,19	5,29	
N	18,05	18,13	
H_2O	7,73	7,75	

Die entwässerte Verbindung verhält sich noch vollständig gleich wie die wasserhaltige; Säuren addieren sich momentan unter Aquosalzbildung. Damit ist bewiesen, daß das Wasser nicht zur Konstitution gehört und daß wir es somit mit einer Hydroxoverbindung zu tun haben. Es darf vielleicht noch darauf hingewiesen werden, daß die hier beschriebene Hydroxoverbindung infolge ihrer einfachen Zusammensetzung ein wertvolles Beispiel ist, an dem die eigenartigen Eigenschaften der Hydroxoverbindungen in schöner Weise nachgewiesen werden können.

Nitrat, $\left[C_2O_4Co\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]NO_3 + 1H_2O$.

5 g indigblaues Oxalat werden mit 30 ccm Wasser

Digitized by Google

überschichtet und nach Zugabe von 20 ccm konz. Salpetersäure unter Umschütteln so lange auf einem Drahtnetz erhitzt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Die rasch abfiltrierte, stark salpetersaure Lösung scheidet schon in der Wärme prächtig karmoisinrote Nadeln ab, deren Menge sich beim Erkalten beträchtlich vermehrt. Man gießt die Mutterlauge ab; sie gibt auf Zusatz von konz. Salpetersäure beim längeren Stehen eine neue Menge Nitrat und wird dabei fast farblos. Das mit Alkohol gewaschene und neben Schwefelsäure getrocknete Salz diente zur Analyse. Ausbeute = 4,2 g.

0,1041 g gaben 0,0549 $CoSO_4$.
0,1056 g „ 17,2 ccm Stickgas bei 11° und 722 mm Druck (nach Dumas).

	Ber. für $[C_2O_4Co(NH_3)_3OH_2]NO_3 + 1H_2O$	Gef.
Co	19,93	20,06
N	18,24	18,40

Zur Darstellung des Nitrats aus der Hydroxoverbindung wird letztere mit gekühlter 25 prozentiger Salpetersäure verrieben, bis die anfänglich dünnflüssige Masse zu einem dicken Brei erstarrt ist. Zur Reinigung wird das Salz aus wäßriger Lösung mit Salpetersäure umgefällt.

Chlorid, $\left[C_2O_4Co\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Cl$.

Die kalte wäßrige Lösung des Nitrats scheidet auf Zusatz von konz. Salzsäure ein rotes Salz ab, das in Wasser leicht löslich ist und aus wäßriger Lösung durch konz. Salzsäure umgefällt werden kann. Für die Darstellung dieses Salzes eignet sich folgendes Verfahren. 5 g Nitrat werden in 110 ccm warmem Wasser aufgelöst und die durch ein Kältegemisch abgekühlte, filtrierte Lösung zunächst mit 20 ccm konz. Salzsäure versetzt. Fast momentan setzt sich an den Wandungen der Schale ein rotes krystallinisches Salz ab. Nun fügt man noch 30 ccm Salzsäure und nach Verlauf einer halben Stunde

Digitized by Google

weitere 50 ccm hinzu. Das abgeschiedene Salz wird abgesaugt, zunächst mit halbkonz. Salzsäure und dann mit Alkohol gewaschen. Zum Umfällen werden 3,8 g Salz in 150 ccm kaltem Wasser aufgelöst und die gut gekühlte, filtrierte Lösung sorgfältig mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure versetzt, und zwar, zur Erzielung eines möglichst gut krystallisierten Salzes, in kleinen Portionen im Verlauf von $1^1/_2$ Stunden. Das ausgeschiedene Chlorid wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Über Schwefelsäure aufbewahrt, verändert sich das Salz in keiner Weise. Es stellt ein glänzend violettrotes, krystallinisches Pulver dar, das unter dem Mikroskop deutliche Kryställchen erkennen läßt. Ausbeute = 3,0 g.

0,1005 g gaben 0,0621 $CoSO_4$.
0,1500 g gaben 22,3 ccm Stickgas bei 16,5° u. 724 mm Druck.
0,1500 g „ 22,2 ccm „ „ 13,5° „ 723 mm „ .
0,1030 g „ 0,0580 AgCl.

Ber. für $[C_2O_4Co(NH_3)_3OH_2]Cl$		Gef.	
Co	23,46	23,52	
N	16,69	16,43	16,56
Cl	14,11	13,98	

Aus den Mutterlaugen scheidet sich beim längeren Stehen ein glänzendes, violettes, krystallinisches Salz ab, das in Wasser fast unlöslich ist und aus dem noch zu beschreibenden Chlorooxalotriamminkobalt besteht. Zur Darstellung aus der Hydroxoverbindung wurden 4 g dieser Verbindung in einer Kältemischung mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure verrieben. Nach einiger Zeit schied sich ein violettrotes Pulver aus, welches abfiltriert und mit Alkohol gewaschen wurde. Es ist in Wasser leicht löslich. Aus der wäßrigen Lösung wird das Chlor durch Silbernitrat sofort vollständig gefällt.

0,0905 g gaben 0,0563 $CoSO_4$.
0,1155 g „ 0,0654 AgCl.

	Ber.	Gef.
Co	23,46	23,66
Cl	14,09	14,00

Digitized by Google

Beim langen Aufbewahren nimmt das Salz eine immer intensiver violette Farbe an und wird teilweise in Wasser unlöslich. Ein Präparat, welches seit 12 Jahren aufbewahrt wird, ist vollkommen unlöslich geworden und hat rein violette Farbe angenommen. Ein anderes Präparat, das vor 2 Jahren dargestellt worden ist, löst sich noch teilweise in Wasser, hinterläßt aber sehr viel unlösliches violettes Salz. Dieses violette Salz ist Chlorooxalotriamminkobalt und ist aus dem Chloroaquosalz durch Wasseraustritt entstanden, nach folgender Reaktionsgleichung:

$$\left[C_2O_4Co\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Cl \longrightarrow H_2O + C_2O_4Co\begin{matrix}Cl\\(NH_3)_3\end{matrix}.$$

Bromid, $\left[C_2O_4Co\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]Br + 1\,H_2O.$

Die Darstellung des Bromids deckt sich vollständig mit derjenigen des Chlorids.

Eine gekühlte Lösung von 5 g Nitrat in 110 ccm Wasser wird unter Vermeidung von Erwärmung mit 80 ccm konz. Bromwasserstoffsäure versetzt, wodurch ein dicker Brei glänzender Nadeln entsteht. Ausbeute = 4 g.

Zur Reinigung werden sie in 160 ccm Wasser aufgelöst und die filtrierte, abgekühlte Lösung vorsichtig mit 60 ccm konz. Bromwasserstoffsäure versetzt. Nach dem Waschen mit Alkohol und Äther stellt das Bromid bläulichrote, langgestreckte Prismen von ausgezeichnetem Seidenglanz dar. Über Schwefelsäure verliert es kein Krystallwasser. Ausbeute = 3,4 g. Das lufttrockne Salz ergab folgende Analysenwerte.

0,1000 g gaben 0,0493 $CoSO_4$.
0,1500 g „ 18,4 ccm Stickgas bei 13,5° u. 724 mm Druck.
0,1500 g „ 18,0 ccm „ „ 14° „ 724 mm „ .
0,1248 g „ 0,0744 AgBr.
0,1332 g „ 0,0383 CO_2 und 0,05[illegible]0 H_2O.
0,1336 g „ 0,0390 CO_2 „ 0,05[illegible]5 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für $[C_2O_4Co(NH_3)_3OH_2]Br + 1H_2O$	Gef.	
Co	18,79	18,76	
N	13,37	13,73	13,42
Br	25,47	25,36	
C	7,67	7,84	7,96
H	4,13	4,50	4,36

Zur Darstellung des Bromids aus der Hydroxoverbindung werden 3 g der letzteren mit 3 ccm 25 prozentiger Bromwasserstoffsäure unter Eiskühlung verrieben. Das entstandene Bromid wurde aus konz. wäßriger Lösung mit konz. Bromwasserstoffsäure umgefällt. Das Bromid ist im Gegensatz zum Chlorid vollständig haltbar. Präparate, die vor 12 Jahren dargestellt worden sind, haben sich in keiner Weise verändert. Es besteht anscheinend gar keine Tendenz zur Bildung eines Bromooxalosalzes. In der Tat haben auch spezielle Versuche zur Darstellung einer solchen Verbindung bis jetzt nur negative Resultate ergeben.

Dithionat, $\left[C_2O_4Co\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]_2S_2O_6$.

Vermischt man eine Lösung des Nitrats mit einer konz. Lösung von Natriumdithionat, so fällt das Dithionat sofort aus.

3 g Nitrat werden in 60 ccm Wasser gelöst und zur filtrierten, kalten Lösung eine Lösung von 8 g Natriumdithionat in 45 ccm Wasser hinzugegeben. Sofort erfolgt die Abscheidung eines rosaroten, flimmernden Niederschlages, der in kaltem Wasser so gut wie unlöslich ist. Man saugt ihn ab und wäscht ihn mit kaltem Wasser. Ausbeute = 2,5 g. Das Salz ist in heißem Wasser schwer löslich; 2,5 g lösen sich in 250 ccm heißem essigsäurehaltigem Wasser auf. Die rasch filtrierte, heiße Lösung wird auf dem Wasserbad etwas eingedunstet, bis sich an den Wandungen eben Kryställchen bilden. Man läßt dann auf dem Wasserbad langsam erkalten, wobei das Dithionat in fächerartig gruppierten, bordeauxroten

Digitized by Google

Spießen auskrystallisiert. Sie werden abgesaugt, mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute = 1,2 g. Aus der Mutterlauge erhält man durch Eindampfen neue Mengen desselben Salzes.

0,0903 g gaben 0,0479 $CoSO_4$.
0,0776 g „ 0,0408 $CoSO_4$.
0,1004 g „ 0,0526 $CoSO_4$.
0,0936 g „ 12,2 ccm Stickgas bei 14° und 719 mm Druck.
0,0818 g „ 10,3 ccm „ „ 12° „ 722 mm „ .

	Ber. für $[C_2O_4CoOH_2(NH_3)_3]_2S_2O_6$	Gef.		
Co	19,93	20,18	20,20	19,94
N	14,19	14,40	14,16	

Sulfat, $\left[C_2O_4Co\begin{matrix}OH_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]_2SO_4 + 1H_2O$.

Eine Lösung des Oxaloaquonitrats scheidet auf Zusatz einer Ammoniumsulfatlösung sofort einen Niederschlag von violetten Blättchen des Sulfats aus. Zur Darstellung des Salzes arbeitet man in folgender Weise:

8 g Nitrat, in 160 ccm Wasser gelöst, werden mit einer Lösung von 10 g Ammoniumsulfat in 40 ccm Wasser versetzt. Momentan fällt das Sulfat krystallinisch aus. Es wird abgesaugt und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen. Ausbeute = 7 g. Erhitzt man das Salz mit 700 ccm essigsäurehaltigem Wasser, wobei alles in Lösung geht, so erstarrt die filtrierte, violettrote Lösung beim Erkalten fast vollständig zu einem Brei von perlmutterglänzenden, feinen Blättchen. Trotz der Schwerlöslichkeit des Salzes scheiden sich nur 3,5 g aus, das übrige bleibt in Lösung, kann jedoch durch Eindampfen fast quantitativ gewonnen werden.

Das gleiche Salz wird erhalten, wenn man das später beschriebene Oxalorhodanatotriammin kobalt, $\left[\begin{matrix}SCN\\C_2O_4\end{matrix}Co(NH_3)_3\right]$, durch Chlor oxydiert.

Digitized by Google

0,0791 g gaben 0,0453 $CoSO_4$.
0,1060 g „ 0,0600 $CoSO_4$.
0,1057 g „ 15,0 ccm Stickgas bei 17° und 714 mm Druck.
0,1168 g „ 0,0495 $BaSO_4$.

	Ber. für $[C_2O_4CoOH_2(NH_3)_3]_2SO_4 + 1\,H_2O$	Gef.	
Co	21,61	21,79	21,54
N	15,38	15,43	
S	5,86	5,82	

Bei 110—120° getrocknet, verliert das Salz 1 Mol. Wasser. Das Wasser ist sehr fest gebunden, denn erst nach etwa 4 Stunden zeigte das Salz die für 1 Mol. erforderliche Abnahme, wobei auch schon spurenweise Zersetzung des Salzes eingetreten war.

0,3868 g verloren auf diese Weise 0,0162 Wasser.

Ber. für 1 Mol. Wasser	Gef.
3,3	4,2

Das getrocknete Salz ergab folgende Analysenresultate:

0,0570 g gaben 8,1 ccm Stickgas bei 10° und 724 mm Druck.
0,1053 g „ 0,0476 $BaSO_4$.
0,0895 g „ 0,0332 CO_2 und 0,0426 H_2O.

	Ber. für entwässertes Salz	Gef.
N	15,90	16,17
S	6,06	6,20
C	9,09	9,10
H	4,16	5,28

IV. Acidooxalotriamminkobaltiverbindungen, $\left[\begin{matrix} X \\ O_4C_2 \end{matrix} Co(NH_3)_3\right]$.

Indigoblaues Chlorooxalotriamminkobalt,

$$\left[(H_3N)_3Co\begin{matrix} C_2O_4 \\ Cl \end{matrix}\right] + {}^1/_2H_2O$$

(*trans-Verbindung*).

S. M. Jörgensen[1]) erhielt durch Einwirkung von Oxalsäure auf Dichrosalz das wasserhaltige Oxalosalz, ein

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **11**, 434 (1896).

Digitized by Google

indigoblaues, in Wasser unlösliches Salz, welches $^1/_2$ Mol. Wasser enthält.

Um die Frage zu entscheiden, ob das $^1/_2$ Mol. Wasser zur Konstitution gehört oder als Krystallwasser aufzufassen ist, wurde eine Probe des Salzes bei 70—80° im Trockenschrank getrocknet.

0,6628 g verloren 0,0056 Wasser.

Ber. für $^1/_2$ Mol. Wasser	Gef.
3,70	3,57

Das Salz hatte auch nach dem Trocknen noch seine indigoblaue Farbe.

0,2184 g getrocknetes Salz gaben 0,1435 $CoSO_4$.
0,1537 g „ „ „ 0,1021 $CoSO_4$.

	Ber.	Gef.	
Co	25,20	24,99	25,26

Damit ist bewiesen, daß das $^1/_2$ Mol. Wasser nicht zur Konstitution gehört, und daß bei 80° das wasserfreie Salz entsteht.

Violettes Chlorooxalotriamminkobalt, $\left[(H_3N)_3Co\begin{matrix}C_2O_4\\Cl\end{matrix}\right] + 1\,H_2O$

(*cis-Verbindung*).

Die Darstellung dieser Verbindung ist früher schon beschrieben worden, und es ist auch schon gezeigt worden, daß das Wasser bei 110° austritt, ohne daß das Salz eine tiefergehende Veränderung erfährt. Um festzustellen, ob eventuell beim Austritt des Chlors aus der Verbindung eine zu derjenigen des blauen Isomeren entgegengesetzte Umlagerung stattfindet, wurde die violette Chlorooxaloverbindung in wäßriger Aufschlämmung mit der berechneten Menge Silbernitrat erhitzt. Dabei wurde eine blaurote Lösung erhalten, aus der bei Zusatz von etwas Salpetersäure das charakteristische Nitrat der Oxaloaquotriamminkobaltireihe auskrystallisierte, welches beim Erhitzen mit Salzsäure wieder violettes Chlorooxalotriamminkobalt ergab. Ein rückläufige Umlagerung hat bei diesem Umsatz somit nicht stattgefunden.

Digitized by Google

Nitrooxalotriamminkobaltiverbindungen, $\left[(H_3N)_3Co\begin{matrix}NO_2\\C_2O_4\end{matrix}\right]$.

(*cis-Verbindung.*)

Über die Darstellung dieser Verbindung ist früher schon berichtet worden.[1]) Zur besseren Charakteristik der Verbindung haben wir ihre Löslichkeit in Wasser bestimmt und dabei festgestellt, daß 10 ccm Wasser bei 96° 0,00014 g von der Verbindung auflösen.

(*trans-Verbindung.*)

5 g $Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\(NO_2)_3\end{matrix}$ und 5 g Oxalsäure werden mit 40 ccm Wasser in einem Erlenmeyer am Rückflußkühler über freier Flamme erhitzt, wobei sich Salpetrigsäuredämpfe entwickeln. Man erhitzt so lange, bis die ursprüngliche Substanz verschwunden ist und sich ein roter Niederschlag gebildet hat, was etwa eine Stunde erfordert. Nach dem Erkalten der Lösung wird das Salz abgesaugt und aus essigsäurehaltigem, kochendem Wasser umkrystallisiert. Man erhält braunrote, derbe Kryställchen von prismatischer Gestalt.

0,1141 g gaben 0,0723 $CoSO_4$.
0,1260 g „ 25,9 ccm Stickgas bei 16° und 724 mm Druck.

	Ber. für $\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\C_2O_4\\NO_2\end{matrix}\right]$	Gef.
Co	24,18	24,15
N	22,95	23,13

10 ccm Wasser lösen bei 96° 0,0218 g der trans-Verbindung auf.

Rhodanatooxalotriamminkobalt, $\left[(H_3N)_3Co\begin{matrix}C_2O_4\\SCN\end{matrix}\right]$.

Fügt man zu einer warmen Lösung von Oxaloaquotriamminkobaltnitrat einen großen Überschuß von festem Kaliumrhodanat hinzu und erwärmt gelinde bis zur vollständigen Auflösung, wobei sich kein Geruch nach Am-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **15**, 164 (1897).

Digitized by Google

moniak bemerkbar machen soll, so scheidet sich nach einiger Zeit beim Erkalten ein Rhodanatosalz ab, das in kaltem Wasser unlöslich ist.

4 g Nitrat und 40 g Kaliumrhodanat werden in einem Kölbchen mit 20 ccm Wasser überschichtet. Man erwärmt auf dem Wasserbad vorsichtig bis eben Lösung eingetreten ist und filtriert in eine Schale. Nach zweitägigem Stehen hat sich 1 g Rhodanatosalz in Form von dunkelroten kleinen Rhomboedern von schönem Glanze an den Wandungen abgesetzt, während die Mutterlauge noch stark gefärbt ist und selbst nach wochenlangem Stehen nichts mehr ausscheidet. Man saugt ab und wäscht mit Wasser, bis das Filtrat mit Ferrichlorid keine Reaktion auf Kaliumrhodanat mehr zeigt, zuletzt mit Alkohol und Äther. Die Analyse des lufttrocknen Salzes ergab folgende Resultate:

0,1047 g gaben 0,0639 $CoSO_4$.
0,1134 g „ 22,4 ccm Stickgas bei 16° und 722 mm Druck.

Ber. für $\left[(H_3N)_3Co\begin{matrix}C_2O_4\\SCN\end{matrix}\right]$		Gef.
Co	23,04	23,23
N	21,87	21,83

Bei der Oxydation des Rhodanatosalzes mit Chlor entsteht Oxaloaquotriamminkobaltsulfat. Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt.

1 g pulverisiertes Rhodanatosalz wurde in einem Kölbchen mit 20 ccm Wasser überschichtet und in die feine Suspension ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet. Die Reaktion erfolgte unter starker Erwärmung des Gemisches und stürmischer Gasentwicklung, und war bei zeitweiligem, nicht zu starkem Erhitzen nach 20 Minuten beendet. Sämtliche Rhodanatoverbindung war mit violettroter Farbe in Lösung gegangen. Die heiße Lösung wurde durch ein Faltenfilter gegossen und schied fast momentan kleine, äußerst feine, violette Blättchen von ausgeprägtem Perlmutterglanz ab. Abgesaugt und aus heißem, essigsäurehaltigem Wasser, in dem es schwer

Digitized by Google

löslich ist, umkrystallisiert, war das Salz sofort rein. Ausbeute = 0,5 g an lufttrocknem, mit Alkohol und Äther gewaschenem Salz.

0,0675 g gaben 0,0383 $CoSO_4$.
0,0767 g „ 0,0434 $CoSO_4$.

Ber. für $\left[(NH_3)_3Co\begin{matrix}C_2O_4\\OH_2\end{matrix}\right]_2SO_4 + 1\,H_2O$		Gef.	
Co	21,61	21,58	21,54

V. Oxalodiaquoäthylendiaminchromisalze, $\left[C_2O_4Cr\begin{matrix}en\\(OH_2)_2\end{matrix}\right]X$.

(E. Blatter.)

Bromid, $\left[C_2O_4Cr\begin{matrix}(OH_2)_2\\en\end{matrix}\right]Br + 1\,H_2O$.

Als Ausgangsprodukt für die Darstellung dieser Verbindung diente eine in der nächsten Abhandlung zu beschreibende Dioxaloverbindung, welche folgender Zusammensetzung entspricht: $[en\,Cr(C_2O_4)_2]K + JK$.

10 g dieses Jodkaliumadditionsproduktes werden in einem Mörser zu einem feinen Pulver verrieben, mit einer bei 0° gesättigten Bromwasserstoffsäure zu einer teigigen Masse angerührt und hierauf etwa 10 Minuten stehen gelassen, wodurch das Gemisch zu einem dicken Brei erstarrt. Um diesen etwas dünnflüssiger zu machen und ein Filtrieren zu ermöglichen, fügt man etwas Bromwasserstoffsäure (von gewöhnlicher Konzentration) hinzu, und saugt dann ab. Man erhält einen festen Rückstand und ein rotes Filtrat. Aus letzterem scheidet sich nach einigem Stehen, besonders in der Kälte, das Bromid als rotes krystallinisches Pulver aus. Zur Reinigung löst man es in wenig Wasser auf und fällt es mit konz. Bromwasserstoffsäure wieder aus.

Zu derselben Verbindung gelangt man auch auf folgendem Weg. Man verwendet als Ausgangsprodukt Oxalodiäthylendiaminchrom-Dioxaloäthylendiaminchromiat und behandelt es genau wie in der vorhergehenden Vor-

Digitized by Google

schrift beschrieben, mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure.

Aus dem roten Filtrat entsteht das Bromid in wesentlich besserer Ausbeute als nach der ersten Methode.

0,1900 g gaben 0,0437 Cr_2O_3.
0,1318 g „ 0,0740 AgBr.
0,1540 g „ 0,0828 CO_2 und 0,0532 H_2O.
0,1672 g „ 11,8 ccm Stickgas bei 19° u. 723,5 mm Druck.

Ber. für $\left[C_2O_4Cr\begin{matrix}(OH_2)_2\\en\end{matrix}\right]Br + 1H_2O$		Gef.
Cr	15,60	15,57
Br	23,94	23,89
C	14,37	14,66
H	4,19	3,88
N	8,38	7,86

Oxalohydroxoaquoäthylendiaminchrom, $\left[\begin{matrix}H_2O & C_2O_4\\ & Cr\\ en & OH\end{matrix}\right]$.

Zur Isolierung der Hydroxoverbindung wird das im Exsiccator getrocknete Bromid möglichst fein pulverisiert, mit wenig Wasser angefeuchtet und die entstandene teigige Masse tropfenweise mit konz. Ammoniak versetzt. Dabei geht das Bromid zunächst in Lösung und man erhält eine dunkelviolette Flüssigkeit, aus der sich alsbald ein violettes Pulver auszuscheiden beginnt. Ein Überschuß von Ammoniak ist schädlich, da die Verbindung in Ammoniak sehr leicht löslich, in Wasser dagegen fast unlöslich ist. Umkrystallisieren aus verdünntammoniakalischer Lösung gelingt nicht. Zwar erhält man auf Zusatz von absolutem Alkohol zu der ammoniakalischen Lösung eine Fällung, aber dieser Niederschlag ist häufig von dickköliger Konsistenz und kann nur schwierig filtriert und auf Tonplatten abgepreßt werden.

0,0658 g gaben 0,0200 Cr_2O_3.
0,1580 g „ 0,1116 CO_2 und 0,0824 H_2O.
0,1094 g „ 11,0 ccm Stickgas bei 19° und 721 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $\left[\begin{matrix} H_2O & C_2O_4 \\ & Cr \\ en & OH \end{matrix}\right]$	Gef.
Cr	20,60	20,81
C	18,97	19,26
H	5,14	5,83
N	11,06	11,15

Oxalat, $\left[C_2O_4Cr\begin{matrix}en\\(OH_2)_2\end{matrix}\right]_2C_2O_4 + 1\,H_2O.$

1 g Bromid wird in möglichst wenig Wasser aufgelöst und die konz. Lösung mit einem Überschuß von fein pulverisiertem Kaliumoxalat versetzt. Es beginnt sofort die Abscheidung eines hellroten Pulvers, die nach einigen Minuten vollständig ist. Man saugt ab, wäscht mit wenig Eiswasser und trocknet durch Abpressen auf einer Tonplatte. Um ein analysenreines Produkt zu erhalten, löst man das Salz nochmals in wenig Wasser und fällt es durch Zusatz von festem, neutralem Kaliumoxalat um. Das abgesaugte rote Krystallpulver wird auf Tonplatten getrocknet. Es ist in Wasser wenig löslich.

0,0936 g gaben 0,0244 Cr_2O_3.
0,1408 g „ 0,1070 CO_2 und 0,0642 H_2O.
0,1198 g gaben 10,2 ccm Stickgas bei 17° und 721 mm Druck.

	Ber.	Gef.
Cr	18,03	17,85
C	20,76	20,73
H	4,50	5,10
N	9,69	9,51

Chlorid, $\left[C_2O_4Cr\begin{matrix}en\\(OH_2)_2\end{matrix}\right]Cl + 1\,H_2O.$

Das Chlorid der Reihe erhält man aus der Hydroxoverbindung. Diese wird fein pulverisiert, mit Salzsäure angefeuchtet und gut verrieben. Es entsteht ein roter Krystallbrei, der abgesaugt und dann nochmals in der gleichen Weise mit Salzsäure behandelt wird. Hierauf preßt man ihn auf einer Tonplatte ab und trocknet ihn im Exsiccator. Das Chlorid bildet ein rotes, krystalli-

Digitized by Google

nisches Pulver, das sich in Wasser leicht löst und ziemlich zersetzlich ist.

0,0876 g gaben 0,0228 Cr_2O_3.
0,1326 g „ 0,0666 AgCl.
0,1516 g „ 0,0938 CO_2 und 0,0742 H_2O.
0,1076 g „ 9,2 ccm Stickgas bei 20° und 724 mm Druck.

	Ber.	Gef.
Cr	18,00	17,82
Cl	12,24	12,42
C	16,57	16,87
H	4,83	5,47
N	9,67	9,49

Nitrat, $\left[C_2O_4Cr\begin{matrix}(OH_2)_2\\ en\end{matrix}\right]NO_3 + 1\,H_2O$.

Die Darstellung des Nitrates entspricht vollkommen derjenigen des Chlorids. Die fein pulverisierte Hydroxoverbindung wird mit einigen Tropfen Salpetersäure angefeuchtet und das Gemisch zu einem Brei verrieben und abgesaugt. Das zurückbleibende Krystallpulver wird nochmals mit Salpetersäure in der gleichen Weise behandelt und nach dem Absaugen auf eine Tonplatte gepreßt und im Exsiccator getrocknet. Das Nitrat bildet ein rotes, in Wasser ziemlich leicht lösliches Krystallpulver, das sich beim Aufbewahren verändert.

0,1486 g gaben 0,0354 Cr_2O_3.
0,1232 g „ 0,0690 CO_2 und 0,0528 H_2O.
0,1162 g „ 14,2 ccm Stickgas bei 20° und 719 mm Druck.

	Ber.	Gef.
Cr	16,45	17,42
C	15,19	15,27
H	4,43	4,28
N	13,29	13,47

Frl. Dr. Soph. Matissen spreche ich für ihre Mitarbeit bei vorliegender Untersuchung meinen besten Dank aus.

Geschlossen den 7. Juni 1914.

Digitized by Google

Digitized by Google

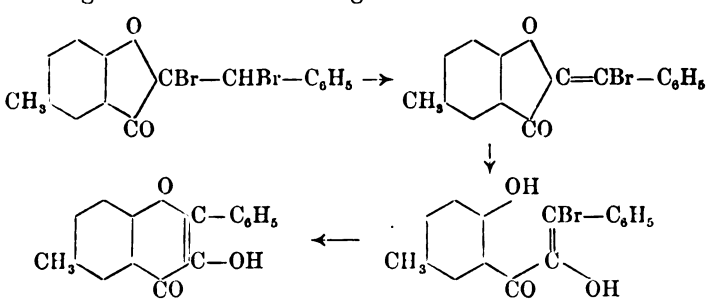
Über die Umwandlung von Benzalcumaranonen in Flavonole;

von *K. v. Auwers* und *P. Pohl.*

(Mitteilung aus den Instituten der Universitäten Greifswald und Marburg.)

(Eingelaufen am 5. Mai 1914).

Vor einigen Jahren fanden K. Auwers und K. Müller[1]), daß das *Dibromid* des *Benzal-[4-methylcumaranons-2]* durch Ätzkali unter bestimmten Bedingungen verhältnismäßig glatt in das *2-Methylflavonol* verwandelt wird. Es wurde damals angenommen, daß bei dieser Reaktion zunächst unter Abspaltung von Bromwasserstoff ein Monobrombenzalderivat entstehe, darauf durch das Alkali der Cumaranonring aufgespalten werde und schließlich durch Austritt eines zweiten Moleküls Bromwasserstoff die Bildung des Flavonols erfolge:



Falls diese Reaktion allgemeinen Charakter besaß, konnte sie eine wertvolle Ergänzung der bekannten, von St. v. Kostanecki[2]) ausgearbeiteten Flavonolsynthese bilden, wie bereits seinerzeit dargelegt worden ist. Die zur Prüfung dieser Frage von uns angestellten Versuche haben den damals ausgesprochenen Erwartungen bis zu einem gewissen Grade entsprochen, jedoch gleichzeitig

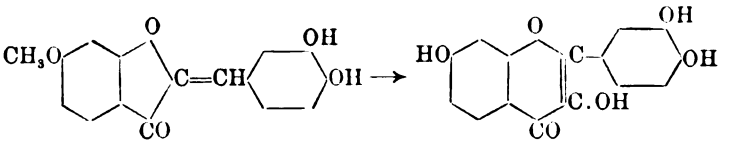
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 4233 (1908).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 773, 779, 781, 784, 792, 1402 (1904).

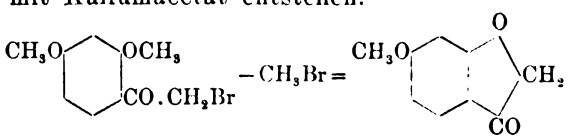
Digitized by Google

gezeigt, daß die Anwendbarkeit der neuen Methode zur Darstellung von Flavonolen begrenzt ist und leider grade zur Gewinnung der in der Natur vorkommenden Vertreter der Flavonolgruppe voraussichtlich nicht viel nützen wird. Befriedigender ist das Ergebnis unserer Versuche nach der theoretischen Seite hin, denn sie haben eine von der früheren Auffassung abweichende, recht bemerkenswerte Aufklärung des Reaktionsverlaufes bei jenen Synthesen gebracht.

Um gleich die Synthese eines Naturproduktes nach der neuen Methode zu versuchen, bemühten wir uns zunächst das *Fisetin* aus dem entsprechenden Cumaranonderivat zu gewinnen.



Das hierzu erforderliche *5-Methoxycumaranon-2* ist bereits von Blom und Tambor[1]) dargestellt worden, und zwar soll es nach ihrer Angabe beim Kochen einer alkoholischen Lösung von α-Bromresacetophenondimethyläther mit Kaliumacetat entstehen.



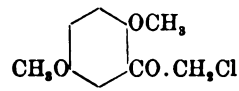
Danach würde sich in diesem Fall der Ring des Cumaranons auffällig leicht bilden, denn die unmittelbare Bildung bicyclischer Verbindungen aus den *Äthern* von Chlor- oder Bromacetoderivaten von Phenolen ist zwar in der Reihe der *Thiophenole* wahrscheinlich gemacht.[2]) bei den gewöhnlichen Phenolen jedoch unseres Wissens noch nicht beobachtet worden. Auch haben wir uns

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 38, 3589 (1905). — Die Verbindung ist dort als 3-Methoxycumaranon bezeichnet.

[2]) Auwers und Arndt, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 538ff. (1909).

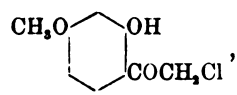
Digitized by Google

durch besondere Versuche davon überzeugt, daß die Verbindung



selbst bei längerem Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat keine Spur eines Cumaranons liefert.

Da wir bei der Kondensation von Resorcindimethyläther und Chloracetylchlorid mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung nicht den Dimethyl-, sondern den *Monomethyläther* des *Chloracetoresorcins*,

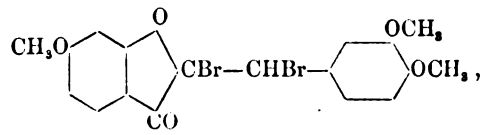


erhielten, also wie in analogen Fällen eine Verseifung der ortho-ständigen Methoxylgruppe eingetreten war, so war zu vermuten, daß auch das Präparat, das die genannten Autoren mit Bromacetylbromid hergestellt hatten, nicht der reine Dimethyläther gewesen war, sondern mehr oder weniger Monoäther enthalten hatte. Die Untersuchung einer Probe jenes Produktes, die uns Herr Tambor in liebenswürdigster Weise zur Verfügung stellte, bestätigte in der Tat diese Vermutung. Bei den Blom-Tamborschen Versuchen ist daher u. E. zweifellos das Cumaranon auch lediglich aus dem freien Phenol entstanden. Näheres hierüber findet sich im experimentellen Teil.

Die Kondensation des 5-Methoxycumaranons mit Protocatechualdehyd verlief glatt. Da zu befürchten war, daß bei der Anlagerung von Brom an die erhaltene Benzalverbindung auch in den zweifach hydroxylierten Benzolkern Brom eintreten würde, stellte man zunächst das *Diacetat* dar und verwandelte dieses in sein *Dibromid*. Wider Erwarten erwies sich diese Verbindung als sehr unbeständig, denn schon beim Verreiben mit kaltem Alkohol begann der Schmelzpunkt zu sinken, ein Zeichen,

Digitized by Google

daß Brom oder Bromwasserstoff oder beides abgespalten wurde. Nicht anders verhielt sich das *Bromid* des *Dimethoxybenzalderivates*,



das beim Umkrystallisieren aus Alkohol und ebenso bei der Behandlung mit dünner alkoholischer Lauge glatt die bromfreie Benzalverbindung zurücklieferte.

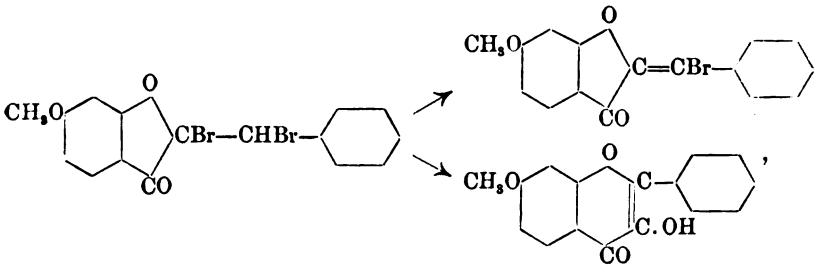
In der Hoffnung, daß die entsprechenden *Chloride* weniger zersetzlich sein würden, suchte man an den Trimethyläther *Chlor* anzulagern. Hierbei traten aber neue Schwierigkeiten auf, denn je nach den Versuchsbedingungen entstanden wechselnde Gemische verschiedener Chlorderivate, aus denen sich das gewünschte *Dichlorid* nicht in völlig reinem Zustand abscheiden ließ. (Vergl. exper. Teil.)

Nach diesen Erfahrungen erschien es angezeigt, vor weiteren Versuchen zur Synthese des Fisetins zunächst die Haloide einfacher gebauter Benzalcumaranone darzustellen und auf ihr Verhalten zu prüfen. Es wurde daher das *5-Methoxycumaranon* mit *Benzaldehyd* kondensiert und zunächst das *Bromid* dieser Benzalverbindung untersucht. Es war wesentlich beständiger als sein Dimethoxyderivat, neigte aber auch etwas zur Zersetzung, und die Umwandlung in ein Flavonol durch Behandlung mit $^n/_{10}$-Natronlauge wollte anfangs nicht gelingen. Vielmehr konnte aus dem Reaktionsprodukt nur das durch Abspaltung von 1 Molgew. Bromwasserstoff entstandene *α-Brombenzalderivat* in nicht ganz reinem Zustand herausgearbeitet werden. Als man jedoch im Laufe der Untersuchung die Eigenschaften der Flavonole, namentlich die Bedingungen, unter denen sie von alkalischen Flüssigkeiten aufgenommen werden, näher kennen gelernt hatte, wurden bessere Ergebnisse erzielt, denn nunmehr konnte bei

Digitized by Google

Wiederholung jener Versuche neben dem Monobromderivat auch das *3-Methoxyflavonol* gefaßt werden.

Die Zersetzung des Dibromids verläuft also nach dem Schema



wobei auf ungefähr 3 Teile Benzalverbindung etwa 1 Teil Flavonol kommt.

Das *3-Methoxyflavonol* hat schon v. Kostanecki dargestellt. Er gibt den Schmelzpunkt zu 180° an, während wir 177—178° fanden. Wir haben überhaupt fast regelmäßig die Schmelzpunkte unserer Präparate, auch wenn sie sorgfältigst gereinigt waren, etwas tiefer als v. Kostanecki gefunden, was wohl entweder auf eine Verschiedenheit der Thermometer oder auf die Art der Schmelzpunktsbestimmung zurückzuführen ist. Das *Acetat* dieses Flavonols schmilzt nach unseren Beobachtungen bei 176°; die Kostaneckische Angabe: 140° muß auf irgendeinem Versehen beruhen.

Da wegen dieser Differenz ein Zweifel obwalten konnte, ob die nach verschiedenen Methoden gewonnenen Substanzen wirklich beide dasselbe Flavonol darstellen, hatte Hr. Tambor die Freundlichkeit, unser Produkt mit dem in Bern befindlichen Originalpräparat zu vergleichen, wobei sich die Identität der Körper ergab.

Während das besprochene *Bromid* sich leicht darstellen, aber nur schwer und unvollkommen in ein Flavonol umwandeln läßt, fanden wir bei den *Chlorderivaten* wesentlich andere Verhältnisse. Die größere Reaktionsfähigkeit des Chlors erschwert die Gewinnung des reinen *Dichlorids*, denn auch wenn man nur die theoretisch erforderliche

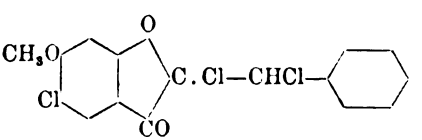
Digitized by Google

Menge Chlor anwendet und bei 0° arbeitet, entsteht doch regelmäßig neben jener Verbindung ein *Trichlorderivat.* Dafür wird dieses aber durch alkoholische Lauge verhältnismäßig glatt in ein *einfach gechlortes Methoxyflavonol* übergeführt, denn man erhält von diesem Körper unschwer 40 Proz. der theoretischen Ausbeute.

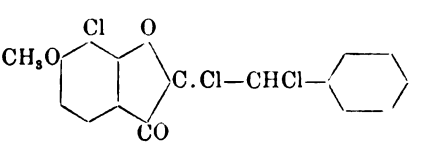
Später fand man, daß auch das *Bromid* des gechlorten Benzalmethoxycumaranons bei der Behandlung mit Alkali reichliche Mengen des gleichen Flavonols liefert, ohne daß daneben die Bildung der Monobrombenzalverbindung zu beobachten ist. Der Eintritt des Chloratoms in das Molekül des Benzal-[5-methoxycumaranons] hat somit zur Folge, daß die Haloide dieses Körpers weit leichter in Flavonole umgewandelt werden können als zuvor. Danach mußte es von Wichtigkeit sein, den Ort dieses Chloratoms zu bestimmen.

Die von vornherein wahrscheinlichere Annahme, daß das Chlor in die sauerstoffhaltige Hälfte des Moleküls eingetreten sei, konnte leicht bewiesen werden. Man führte in das 2-Chloraceto-5-methoxy-phenol-1 ein Atom Chlor ein, stellte aus dem Produkt das zugehörige Cumaranon dar, kondensierte dieses mit Benzaldehyd und lagerte schließlich an die Benzalverbindung ein Molekül Chlor an. Der so gewonnene Körper war identisch mit dem Trichlorderivat, das bei der Einwirkung von Chlor auf das Benzal-[5-methoxycumaranon] entstanden war.

Für das Trichlorderivat blieben nunmehr nur noch die beiden Formeln

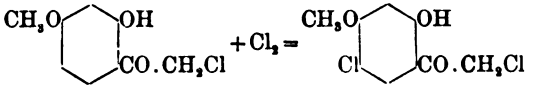


und



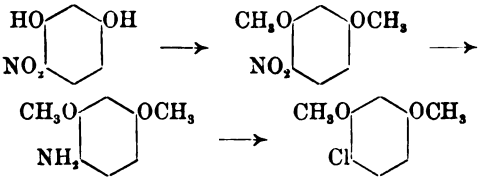
Digitized by Google

übrig. Da zu vermuten war, daß die Chlorierung des Ausgangskörpers der Hauptsache nach im Sinne des Schemas



verläuft, mußte man versuchen dieses Chlorderivat auf andere Weise darzustellen, um durch direkten Vergleich die Konstitutionsfrage zu entscheiden.

Für den Aufbau jener Verbindung war der noch nicht bekannte *4-Chlorresorcindimethyläther* erforderlich. Zuerst gingen wir zu dessen Darstellung vom *4-Nitroresorcin* aus, das uns von der Firma Kalle & Co. gütigst zur Verfügung gestellt wurde. Die Synthese sollte auf dem durch die Formeln



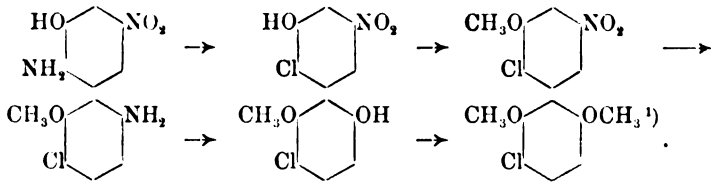
bezeichneten Wege erfolgen. Schon der erste Schritt verlief jedoch nicht nach Wunsch, denn trotz energischer Methylierungsversuche blieben die Ausbeuten an Dimethyläther sehr unbefriedigend. Die Reduktion zum Amin bot keine Schwierigkeiten, dagegen war es nicht möglich die Aminogruppe nach Sandmeyer durch Chlor zu ersetzen. Die Diazolösung färbte sich sofort nach der Darstellung unter Stickstoffentwickelung dunkel; wurde trotzdem mit Kupferchlorür verkocht, so entstand neben Harz lediglich Resorcindimethyläther. Nachträglich fanden wir, daß bereits Pukall[1]) ähnliche Erfahrungen bei dem *Diäthyl*äther des Aminoresorcins gemacht hat.

Nach diesem Mißerfolg führte der folgende Weg zum Ziel[2]):

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1136 (1887).

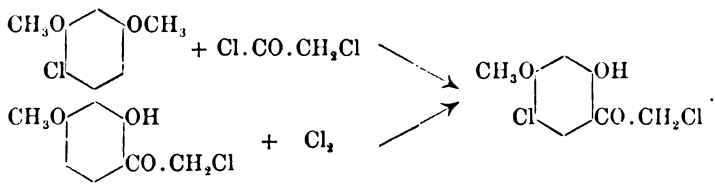
[2]) Das Ausgangsmaterial verdanken wir der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation.

Digitized by Google

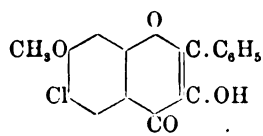


In diesem Falle verliefen alle Reaktionen glatt mit einziger Ausnahme der Umwandlung des 4-Chlor-5-methoxyanilins in das entsprechende Phenol, wobei nur geringe Ausbeuten erzielt werden konnten.

Die Kondensation des Endproduktes mit Chloracetylchlorid lieferte, wie erwartet, die gleiche Verbindung, die durch Chlorierung des Oxyketons erhalten worden war:



Die Konstitution des aus dem Benzal-[5-methoxycumaranons] gewonnenen Trichlorderivates ist damit einwandfrei bewiesen, und das aus ihm entstehende Flavonolderivat ist danach das *2-Chlor-3-methoxyflavonol,*



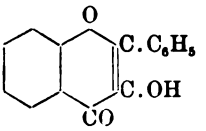
Daß das Umwandlungsprodukt des Trichlorderivates ein *Flavonol* ist, wurde allerdings nur auf indirektem Wege festgestellt. Der einfachste Konstitutionsbeweis: Reduktion zu der bekannten chlorfreien Stammsubstanz, ließ sich leider nicht erbringen, da bei allen Reduktionsversuchen entweder das Chlor nicht herausgenommen,

[1]) Der von M. Hönig [Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 1039 (1878)] beschriebene Monochlorresorcindimethyläther ist, wie eine Nachprüfung ergab, ein *Dichlorderivat* (vgl. exper. Teil).

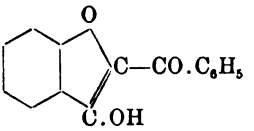
Digitized by Google

oder der Körper tiefgehend verändert wurde. Trotzdem ist kein Zweifel an der Natur des Produktes möglich, wie aus folgendem hervorgeht.

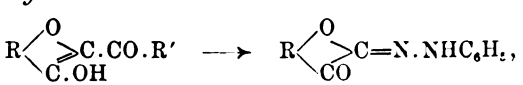
Wird das Haloid eines Benzalcumaranons durch Alkali unter Abspaltung von 2 Molgew. Halogenwasserstoff und Zutritt von 1 Molgew. Wasser in einen alkalilöslichen Körper übergeführt, so muß dieser, wie Auwers und Müller[1]) dargelegt haben, entweder ein *Flavonol* oder ein *Benzoylcumaranon*,



oder



sein. Beide Körpergruppen verhalten sich gegen Laugen sehr ähnlich, denn sie liefern mit diesen schwer lösliche, intensiv gelb gefärbte Alkalisalze, und ebenso ähneln sie sich bei der Acylierung. In der Regel kann man jedoch schon am Schmelzpunkt erkennen, zu welcher von beiden Körperklassen ein Präparat gehört, da die Flavonole viel höher zu schmelzen pflegen als die isomeren Benzoylcumaranone. Ferner sind, wie schon v. Kostanecki und seine Mitarbeiter festgestellt haben, im allgemeinen die Lösungen der Flavonole in konz. Schwefelsäure nur schwach gelb gefärbt und fluorescieren meist intensiv blau, während die Isomeren mit der Säure lebhaft gelb bis rot gefärbte Lösungen bilden, die grünlich fluorescieren.[2]) Am sichersten ist aber folgendes Unterscheidungsmerkmal: Die Acylcumaranone spalten bei der Einwirkung von Diazoverbindungen in alkalischer oder essigsaurer Lösung ihren Säurerest ab und gehen in *1-Phenylhydrazone von Ketocumaranonen* über:



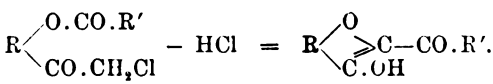
[1]) a. a. O., S. 4235.

[2]) Vereinzelt ist indessen auch bei Flavonolen grüne Fluorescenz beobachtet worden.

Digitized by Google

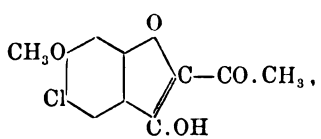
die schwer lösliche, gut krystallisierende Substanzen darstellen.[1]) Die Flavonole geben dagegen mit Diazoniumsalzen keine charakteristischen Verbindungen. Die Probe ist deshalb besonders wichtig und zuverlässig, weil sie wegen der Schwerlöslichkeit der Hydrazone selbst noch mit sehr geringen Substanzmengen ausgeführt werden kann, und weil etwa vorhandene Verunreinigungen, die einen Einfluß auf die Färbung der schwefelsauren Lösung ausüben könnten, die Reaktion nicht stören.

Um ganz sicher zu gehen, haben wir in allen Fällen, wo die Probe negativ ausfiel und das betreffende Flavonol nicht schon bekannt war, zum Vergleich das isomere Benzoylcumaranon oder das entsprechende Acetylderivat dargestellt und diese Substanzen in die Hydrazone verwandelt. (Vgl. exper. Teil.) Die Acetylcumaranone wurden nach der von Auwers[2]) beschriebenen Methode durch Kochen der Ester von o-Chloraceto-phenolen mit Pottasche in benzolischer Lösung gewonnen:



Das Verfahren bewährte sich in allen Fällen, doch machte die Benzoylierung der Chloraceto-phenole mitunter Schwierigkeiten, während die Acetylierung dieser Substanzen regelmäßig glatter verlief.

Im Falle des aus dem Trichlorderivat gewonnenen Produktes erwiesen sämtliche Proben, daß es ein *Flavonol* war, während das an Stelle des isomeren Benzoylderivates dargestellte *1-Acetyl-2-oxy-4-chlor-5-methoxycumaron*,



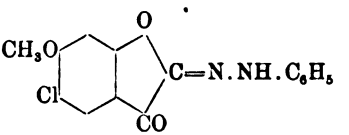
mit Phenyldiazoniumchlorid glatt das Hydrazon,

---

[1]) Auwers, diese Annalen **381**, 269, 274f. (1911).

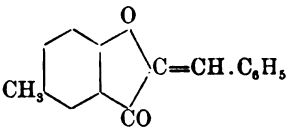
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2192 (1910).

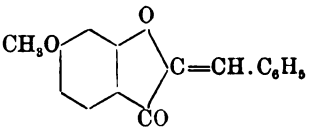
Digitized by Google

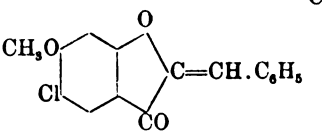


lieferte.

Durch die bisher besprochenen Versuche und die frühere Arbeit von Auwers und Müller war im wesentlichen festgestellt worden, daß von den Halogenadditionsprodukten der drei Benzalverbindungen

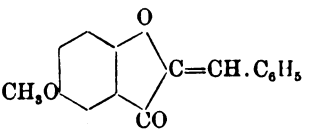
I. 

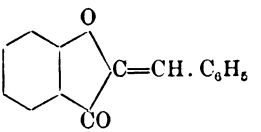
II. 

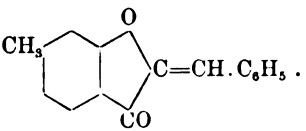
III. 

die Derivate von I und III wesentlich leichter in Flavonole um gewandelt werden als die Abkömmlinge von II. Danach war anzunehmen, daß die Stellung und vielleicht auch die Natur der Substituenten im Cumaranon von maßgebendem Einfluß auf den Verlauf der Reaktion sei.

Zur weiteren Prüfung dieser Frage wurde die Überführung der folgenden drei Verbindungen in Flavonole versucht:

IV. 

V. 

VI. 

Der erste Körper (IV) ließ sich sowohl über das Dibromid, wie über das Dichlorid ohne jede Schwierigkeit in das schon von v. Kostanecki[1]) dargestellte *2-Methoxyflavonol* umwandeln. Aus dem *Dibromid* wurden 50—60 Proz., aus dem *Dichlorid* sogar 80 Proz. der

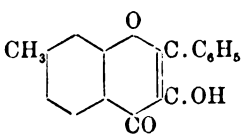
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 275 (1904).

Digitized by Google

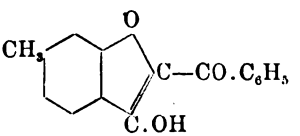
theoretischen Ausbeute erhalten. Der Prozeß verläuft also in diesem Fall ganz besonders glatt.

Auch die Bildung des *einfachsten Flavonols*[1]) aus dem Dibromid des Benzalcumaranons (V) vollzog sich in normaler Weise. Allerdings war die Ausbeute wesentlich geringer — 32 Proz. d. Th. an chemisch reiner Substanz — doch war das Flavonol das Hauptprodukt der Reaktion, denn weder ein Monobrombenzalderivat, noch das Benzoylcumaranon konnten in dem Reaktionsgemisch nachgewiesen werden.

Dagegen entstand aus der dritten Substanz (VI) durch Behandlung ihres Dibromids mit $^n/_{10}$-Natronlauge ein Gemisch, das zu etwa gleichen Teilen aus der *α-Brombenzalverbindung* des Cumaranons und dem *3-Methylflavonol* bestand. Dieses Flavonol war noch nicht bekannt. Die Konstitution des Körpers ergab sich aus den oben angegebenen Merkmalen; auch gelang in diesem Falle die Darstellung des isomeren *1-Benzoyl-2-oxy-5-methylcumarons*, so daß die beiden Isomeren



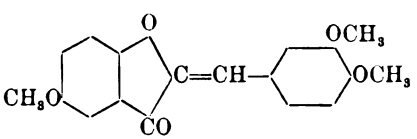
und



auch unmittelbar miteinander verglichen werden konnten.

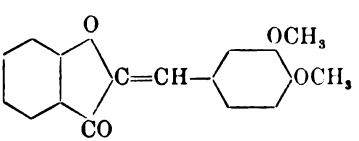
Neben den aufgeführten einfachen Benzalverbindungen wurden noch die beiden Dimethoxyderivate

VII.



und

VIII.

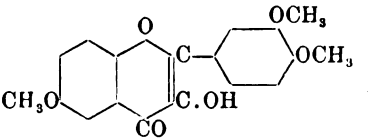


dargestellt.

[1]) Vgl. v. Kostanecki, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2820 (1904).

Digitized by Google

Das *Dibromid* des ersten Körpers lieferte bei der Behandlung mit Natronlauge ein schmieriges Reaktionsprodukt, aus dem kein Flavonol isoliert werden konnte, wenn auch vielleicht etwas davon gebildet worden war. Bei den Versuchen zur Darstellung des *Dichlorids* trat wieder, wie in dem eingangs besprochenen Falle, die Schwierigkeit auf, daß sich je nach den Versuchsbedingungen Gemische verschieden hoch chlorierter Produkte bildeten. Ließ man genau 1 Molgew. Chlor auf die Benzalverbindung einwirken, so erhielt man ein Gemenge des gewünschten *Dichlorids* und des aus ihm durch Abspaltung von Chlorwasserstoff entstandenen *Monochlorbenzalderivates*. Wandte man dagegen einen Überschuß von Chlor — $1^1/_2$ Molgew. — an, so erhielt man als Hauptprodukt ein *Trichlorderivat*, dessen drittes Chloratom sich vermutlich in dem zweifach methoxylierten Benzolkern befand. Da es in erster Linie darauf ankam festzustellen, ob das Dichlorid durch Alkali in ein Flavonol übergeführt werden könne oder nicht, wurde ein Rohprodukt dieser Substanz, das nach Möglichkeit vom Monochlorderivat befreit war, mit Natronlauge behandelt. Dabei wurde neben anderen Produkten das bekannte[1]) *2,3',4'-Trimethoxyflavonol*,



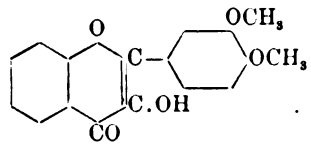
erhalten.

Auch das *Dichlorid* des *3',4'-Dimethoxybenzalcumaranons* (VIII) war wenig beständig, denn es verwandelte sich bereits beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig in die *α-Chlorbenzalverbindung*. Trotzdem wird sich aus ihm vermutlich ein Flavonol erhalten lassen, wenn man das rohe Chlorid ohne weitere Reinigungsversuche mit Alkali behandelt, denn beim *Dibromid* ge-

[1]) v. Kostanecki, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 780 (1904).

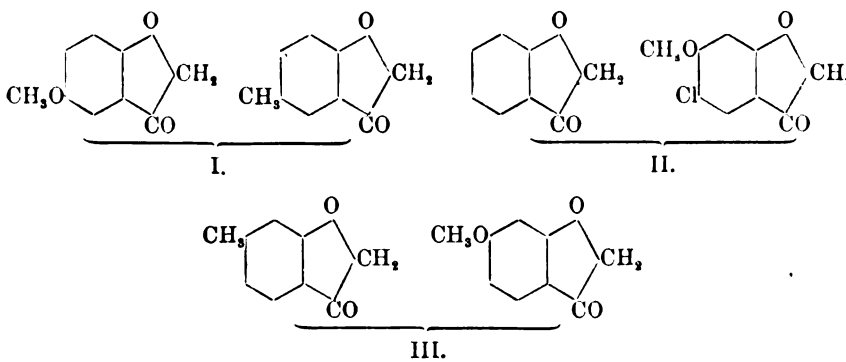
Digitized by Google

lang der Versuch, obwohl die Bromide nach unseren Beobachtungen noch unbeständiger sind als die Chloride. Auch das so gewonnene *3',4'-Dimethoxyflavonol,*



hat bereits v. Kostanecki[1]) dargestellt.

Ordnet man die von uns untersuchten Cumaranone nach der größeren oder geringeren Leichtigkeit, mit der sich die Halogenadditionsprodukte ihrer Benzalverbindungen in Flavonole überführen lassen, so erhält man etwa folgende Reihenfolge:



Die beiden ersten Verbindungen liefern in vortrefflicher Ausbeute Flavonole; auch bei dem zweiten Paar von Substanzen sind die Ausbeuten noch befriedigend. Nennenswerte Mengen von Monohalogenbenzalderivaten oder anderen bestimmten Zersetzungsprodukten haben wir beim Arbeiten mit den Benzalderivaten dieser vier Substanzen in keinem Fall isolieren können, mochten die Chloride oder die Bromide mit Alkali behandelt werden. Dagegen wurden bei der Zersetzung des Benzaldibromids der fünften Verbindung Flavonol und Monobrombenzalderivat etwa zu gleichen Teilen gewonnen, und das

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2181 (1905).

Digitized by Google

Benzaldichlorid des letzten Körpers endlich lieferte ein Flavonol nur noch in untergeordneter Menge.

Soweit vergleichende Versuche mit den entsprechenden Dimethoxybenzalverbindungen ausgeführt wurden, ergab sich regelmäßig, daß die Ausbeuten an Flavonolen infolge größerer Zersetzlichkeit der Halogenadditionsprodukte sanken.

Die von uns in den einzelnen Fällen erhaltenen Ausbeutezahlen besitzen natürlich nur einen bedingten Grad von Genauigkeit und sind auch nicht vollkommen vergleichbar. Denn da die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte bald mehr, bald minder schwierig war, waren auch die Verluste bei der Reinigung der einzelnen Flavonole verschieden groß. Ferner war die Arbeitsweise, namentlich die Stärke des angewandten Alkalis und die Art seiner Zugabe, nicht in allen Fällen gleich, und es ist daher nicht nur möglich, sondern sogar wahrscheinlich, daß durch systematisches Ausprobieren der zweckmäßigsten Versuchsbedingungen sich bei manchen Flavonolen die Ausbeuten verbessern lassen werden. Es darf daher auf die von uns erhaltenen Ausbeuten und auf die darauf begründete Reihenfolge der Cumaranone innerhalb der einzelnen, oben aufgestellten Gruppen nicht zu viel Wert gelegt werden.

Aber drei Schlüsse glauben wir aus dem bis jetzt vorliegenden Beobachtungsmaterial doch mit Bestimmtheit ziehen zu dürfen:

1. Methyl, Methoxyl und Chlor in *para*-Stellung zum Sauerstoff des Cumaranonringes *erleichtern* die Bildung von Flavonolen;

2. Methyl und Methoxyl in *meta*-Stellung *erschweren* sie;

3. Eintritt zweier Methoxyle in den Aldehydrest *erschwert* die Gewinnung von Flavonolen gleichfalls.

Die entgegengesetzte Wirkung para- und meta-ständiger Substituenten kommt nicht nur in dem verschiedenen Verhalten der isomeren Cumaranonderivate von Gruppe I und III zum Ausdruck, sondern auch darin,

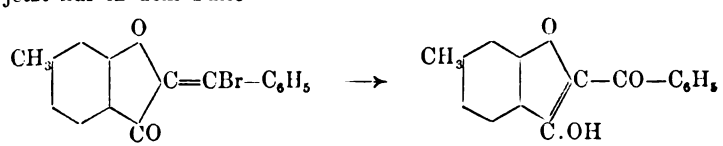
Digitized by Google

daß die Benzalhaloide des Chlormethoxycumaranons in Gruppe II denen des einfachsten Cumaranons ähneln, der Einfluß des paraständigen Chlors und des metaständigen Methoxyls sich also ungefähr aufhebt.

Es fragt sich nun, worin die erwähnten Regelmäßigkeiten begründet sind. Daß die Dimethoxybenzalverbindungen weniger geeignet zur Darstellung von Flavonolen sind als die entsprechenden Benzalderivate, beruht offensichtlich darauf, daß die Halogenadditionsprodukte dieser Substanzen mehr zur Abspaltung von Halogenwasserstoff neigen, und die dadurch entstehenden Monohalogenbenzalverbindungen bei der weiteren Behandlung mit Alkali *nicht* in Flavonole übergehen. Dann können aber auch in den Fällen, wo glatt Flavonole entstehen, diese Monohalogenderivate nicht, wie früher angenommen wurde, Zwischenprodukte sein, sondern die Reaktion muß anders verlaufen.

Die zur Aufklärung dieses wichtigen Punktes unternommenen Versuche haben in der Tat unzweideutig ergeben, daß die Flavonolsynthese ihren Weg nicht über jene Substanzen nimmt. Schon die Tatsache, daß in einer Reihe von Fällen als Neben-, Haupt- oder einziges Produkt jene Monohalogenderivate erhalten wurden, obwohl Alkali im Überschuß vorhanden war, spricht gegen die frühere Auffassung. Bestätigt wurde dies durch besondere Versuche, bei denen die fertig gebildeten Monochlor- oder -brombenzalderivate mit dünner alkoholischer Lauge gekocht wurden. Entweder blieben die Substanzen unverändert, oder es entstand ein *Benzoylcumaranon*[1]) oder das Produkt verharzte; ein Flavonol

[1]) Diese Reaktion ist noch nicht genauer untersucht und bis jetzt nur in dem Falle

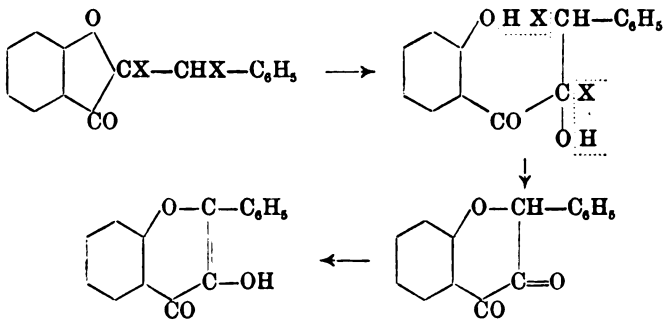


verwirklicht worden. Es sollen jedoch noch weitere Versuche

Digitized by Google

konnte in keinem Falle auch nur in Spuren nachgewiesen werden.

Daraus ergibt sich der überraschende Schluß, daß sich ein Flavonol aus einem Benzalcumaranonhaloid nur dann bilden kann, *wenn die Aufspaltung des Cumaranonringes leichter erfolgt als die Abspaltung von Halogenwasserstoff.* Das früher angenommene, im Eingang dieser Arbeit gegebene Reaktionsschema muß daher durch das folgende ersetzt werden:



Wir nennen dieses Ergebnis überraschend, weil ja Halogenwasserstoff aus derartigen Verbindungen im allgemeinen äußerst leicht abgespalten wird, die Sprengbarkeit des Cumaranonringes in diesen Substanzen daher ganz ungewöhnlich groß ist. Auffallend erscheint die Aufspaltung des Ringes auch deswegen, weil sie bereits in stark verdünnter Lösung durch geringe Mengen von Alkali erfolgt. Indessen deuten auch andere Beobachtungen, über die später berichtet werden soll, darauf hin, daß in bestimmten Abkömmlingen des Cumaranons der Ring sich merkwürdig leicht öffnet, so daß die hier behandelte Tatsache nicht vereinzelt dasteht.

Nach diesen Feststellungen liegt es nahe, die verschiedene Wirkung meta- und para-ständiger Substituenten

---

hierüber angestellt werden, da diese, früher vergeblich angestrebte, Synthese ein neuer Beweis für die Konstitution dieser *1-Acyl-2-oxycumarone* ist. [Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 4233 (1908); **43**, 2192 (1910); **45**, 976 (1912).]

Digitized by Google

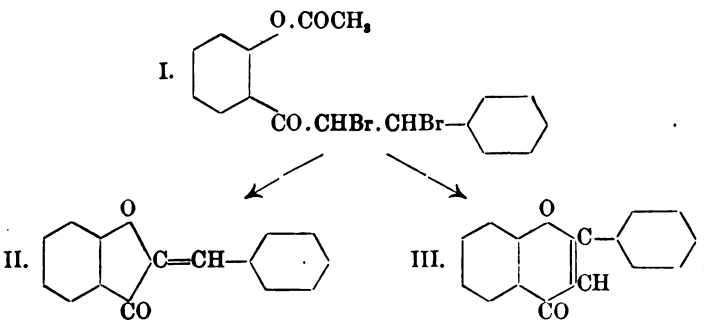
in der Cumaranonhälfte des Moleküls darin zu suchen, daß sie die Sprengbarkeit des sauerstoffhaltigen Ringes erhöhen oder vermindern. Je leichter der Ring sich aufspaltet, um so glatter wird die Bildung des Flavonols sich vollziehen; je mehr Widerstand er der Sprengung entgegensetzt, um so mehr Halogenwasserstoff wird sich im Laufe der Reaktion abspalten und damit die Ausbeute an Flavonol sinken. Man würde dann in der Menge des gebildeten Flavonols einen Maßstab für die relative Festigkeit des Ringsystems haben.

Diese Auffassung kann allerdings vorläufig noch nicht als unbedingt richtig hingestellt werden, denn es wäre denkbar, daß die Substituenten in der Cumaranonhälfte auch die Stabilität der Halogenadditionsprodukte beeinflussen, wonach der Verlauf der Reaktion wiederum lediglich von dem Grad der Beständigkeit dieser Substanzen abhängen würde. Nicht die ungleiche Spaltbarkeit des Cumaranonringes, sondern die größere oder geringere Neigung zur Abspaltung von Halogenwasserstoff würde dann in allen Fällen den Ausschlag geben. Wir erwähnen diese Möglichkeit, weil wir bei Benzalchloriden und -bromiden, die mit Alkali Gemische von Flavonol und Monohalogenderivat geben, beobachteten, daß ihre Schmelzpunkte bei mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig nach anfänglichem Steigen wieder um eine Kleinigkeit sanken, während bei Haloiden, die sich glatt in Flavonole verwandeln lassen, diese Erscheinung nicht auftrat. Es könnte dies auf eine gewisse Ungleichheit in der Beständigkeit hindeuten. Wir sind jedoch der Meinung, daß diese geringen Unterschiede zur Erklärung des verschiedenen Verhaltens der Benzalhaloide nicht ausreichen; auch ist es an sich nicht gerade wahrscheinlich, daß sich die Wirkung jener im Benzolkern befindlichen Substituenten bis auf die am Cumaranonring haftende Seitenkette erstreckt, und die Beständigkeit der Haloide beispielsweise von der Stellung eines Methyls in jenem Kern abhängen soll.

Digitized by Google

Wir glauben daher auf Grund unserer bisherigen Erfahrungen, daß die zuerst gegebene Deutung im wesentlichen das Richtige trifft und die zweite Möglichkeit höchstens daneben einen untergeordneten Einfluß ausüben kann. Eine sichere Entscheidung erwarten wir von weiteren Versuchsreihen, die bereits im Gange sind, aber noch längere Zeit in Anspruch nehmen werden.

Deswegen sei vorläufig auch nur flüchtig darauf hingewiesen, daß v. Kostanecki bei der Synthese von *Flavonen* aus den Bromiden acetylierter Oxychalkone Beobachtungen gemacht hat, die den unserigen in mancher Hinsicht ähneln. Er fand nämlich, daß die Derivate der Stammsubstanz (I) durch Alkali bald in *Benzalcumaranone* (II), bald in *Flavone* (III) verwandelt werden, ohne daß es ihm gelungen wäre, einen bestimmten Grund für diese verschiedene Reaktionsweise ausfindig zu machen.

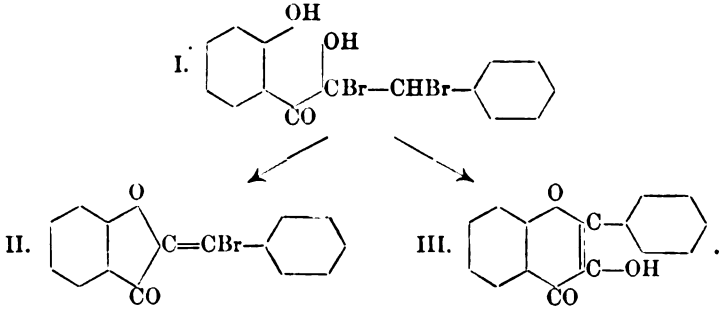


Auch bei diesen Reaktionen spielen die Substituenten beider Benzolkerne eine Rolle, doch läßt sich aus den Kostaneckischen Arbeiten keine Gesetzmäßigkeit ableiten, zumal auch in der Regel Angaben über die Ausbeuten fehlen, und die Beurteilung der Verhältnisse hierdurch erschwert wird.

Bemerkt sei noch, daß rein formell sich das eben gegebene Schema auch auf die von uns studierten Reaktionen übertragen ließe. Man könnte nämlich annehmen, daß *in allen Fällen* unter dem Einfluß des Alkalis zunächst der Cumaranonring geöffnet wird, und daß es

Digitized by Google

dann von den etwa vorhandenen Substituenten abhängt, ob in der zweiten Phase des Prozesses ein *Cumaranon-* oder ein *Flavonol*derivat gebildet wird:



Wir glauben indessen nicht, daß die Monobrom(chlor)-benzalverbindungen in den von uns untersuchten Fällen auf diesem Wege entstehen. Denn erstens ist anzunehmen, daß die bei der Aufspaltung des Ringes entstehende Atomgruppe $C\begin{matrix}Br\\OH\end{matrix}$ *augenblicklich* in eine Carbonylgruppe übergeht, worauf nur noch die Bildung eines Flavonols möglich ist. Zweitens aber müßte man bei jener Annahme erwarten, daß die Bromide analog gebauter Benzalcumaranone und Oxychalkone auch in gleichem Sinne umgewandelt werden, d. h. in gleicher Weise Cumaranone oder Flavonole bzw. Flavone oder beides liefern. Nach den Angaben in der Literatur ist diese Übereinstimmung jedoch keineswegs immer vorhanden, sondern es gibt z. B. Fälle, wo nach dem Kostaneckischen Verfahren Flavone erhalten werden, während nach der anderen Methode überwiegend Brombenzalcumaranone entstehen. Wir halten daher bis auf weiteres an der Ansicht fest, daß der Verlauf der von uns studierten Reaktion lediglich davon abhängt, ob die Abspaltung von Halogenwasserstoff *vor* oder *nach* der Öffnung des Cumaranonringes stattfindet.

Weitere Versuche werden hoffentlich über die noch dunklen Punkte Klarheit bringen. Der *praktische* Wert der neuen Synthese von Flavonolen läßt sich schon jetzt

Digitized by Google

mit einiger Sicherheit beurteilen. In all den Fällen, wo die Halogenadditionsprodukte von Benzalcumaranonen hinreichend beständig sind, kann die Methode mit dem Kostaneckischen Verfahren in Wettbewerb treten, denn die erforderlichen Cumaranone sind, entgegen der früher geäußerten Befürchtung, in der Regel ohne besondere Schwierigkeiten zu gewinnen, während die Flavonone, aus denen v. Kostanecki die Flavonole aufbaute, nicht selten nur auf umständliche und verlustreiche Weise dargestellt werden können. Wo aber die Haloide leicht zersetzlich sind, wird die Methode mehr oder weniger versagen. Leider ist nach den bisherigen Erfahrungen zu befürchten, daß dies gerade bei den interessantesten Verbindungen der Fall sein wird, doch sollen auch hierüber noch besondere Versuche entscheiden.

Hrn. J. Tambor, der Firma Kalle & Co. und der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation sagen wir für ihre gefällige Unterstützung aufrichtigen Dank.

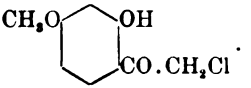
Experimenteller Teil.

Allgemeine Vorschriften für die Darstellung der einzelnen Verbindungen der verschiedenen Typen lassen sich schlecht geben, denn in den meisten Fällen mußten die Bedingungen, unter denen die besten Ausbeuten erzielt wurden, erst ausprobiert werden. Wir geben daher im folgenden, soweit es erforderlich erscheint, die Vorschriften, die sich bewährt haben, ausführlich wieder. Angaben über Versuche, die hier weggelassen oder nur kurz angedeutet worden sind, und über weitere Eigenschaften der neuen Verbindungen finden sich in der Dissertation des einen von uns.[1]) Bei der Beschreibung der Versuche halten wir uns im allgemeinen an die chronologische Reihenfolge, da bei dieser Anordnung der Zweck der einzelnen Versuchsreihen am leichtesten ersichtlich ist.

[1]) Marburg 1914

Digitized by Google

Verbindungen der Resorcinreihe.

5-Methoxy-2-chloracetophenol, 

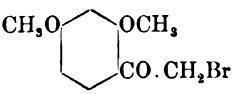
Zu einer Lösung von 100 g Resorcindimethyläther im gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff werden unter Eiskühlung und Schütteln 97 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid gegeben. Sobald sich fast alles gelöst hat, läßt man dazu unter andauerndem Schütteln bei Zimmertemperatur 82 g mit demselben Volumen Schwefelkohlenstoff verdünntes Chloracetylchlorid tropfen und erwärmt unter Rückflußkühlung anfangs schwach, dann stärker auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs zersetzt man das harte, rote Reaktionsprodukt mit Eis, wäscht den Rückstand auf dem Filter mit eiskaltem Methylalkohol bis zur Farblosigkeit und krystallisiert ihn aus diesem Mittel 1—2mal um. Ausbeute: bis zu 86 Proz. d. Th.

Farblose Nadeln vom Schmelzp. 116°. Leicht löslich in siedendem Eisessig und Benzol, mäßig in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Benzin und Petroläther. Die gelb gefärbten Lösungen in wäßrigen Laugen färben sich rasch rot und lassen Methoxycumaranon ausfallen.

0,1819 g gaben 0,1302 AgCl.

	Ber. für $C_9H_9O_3Cl$	Gef.
Cl	17,7	17,7

Da nach Blom und Tambor[1]) aus Resorcindimethyläther, Bromacetylbromid und Aluminiumchlorid der Dimethyläther

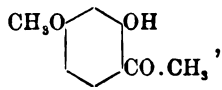


entstehen soll (vgl. allgem. Teil), erwärmten wir unser Präparat 4 Stunden auf dem Wasserbade mit Zinkgranalien und Eisessig, um das Chlor herauszunehmen. Das halogen-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 38, 3589 (1905).

Digitized by Google

freie Reaktionsprodukt blieb nach dem Verdunsten seiner ätherischen Lösung anfangs als Öl zurück, erstarrte aber in der Kälte bald zu langen Nadeln, die alle Eigenschaften des Päonols[1]),



aufwiesen. Das gleiche Produkt entstand in guter Ausbeute, als ein Präparat des vermeintlichen bromierten Dimethyläthers in derselben Weise reduziert wurde.

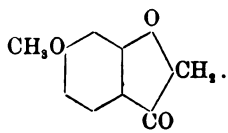
Um ganz sicher zu gehen, haben wir beide Präparate in der üblichen Weise in ihre *Semicarbazone* verwandelt und erhielten identische Produkte, die aus Alkohol in feinen, weißen Nädelchen krystallisierten und bei 221° bis 222° schmolzen.

0,1450 g gaben 23,8 ccm trocknes Stickgas bei 15° u. 728 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{13}O_3N_3$	Gef.
N	18,8	18,6

Das mit Bromacetylbromid hergestellte Produkt bestand danach, zum mindesten der Hauptsache nach, gleichfalls aus einem *Mono*methyläther; im übrigen enthielt es, wie eine analytische Untersuchung ergab, neben Brom auch Chlor. Bei der Friedel-Craftsschen Synthese war also ein Teil des Broms durch Chlor verdrängt worden, was auch in ähnlichen Fällen beobachtet worden ist.

5-Methoxycumaranon-2,



20 g des beschriebenen Oxyketons werden in 200 ccm siedendem Alkohol gelöst und mit 27 g kryst. Natriumacetat $^1/_2$ Stunde gekockt. Beim Eingießen der rötlichgelb gefärbten Flüssigkeit in eine eiskalte gesättigte Kochsalzlösung scheidet sich das Reaktionsprodukt aus und wird durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt. Ausbeute: über 80 Proz. d. Th.

[1]) Tahara, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 2460 (1891); Nagai, ebenda **24**, 2848 (1891).

Digitized by Google

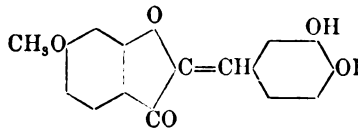
0,1922 g gaben 0,4625 CO_2 und 0,0911 H_2O.

	Ber. für $C_9H_8O_3$	Gef.
C	65,8	65,6
H	4,9	5,3

Blom und Tambor geben als Schmelzpunkt des Körpers 125° an; wir fanden ihn bei 119—120°, auch wenn die Substanz, die sich aus Alkohol in gelblichen Nadeln abscheidet, durch Destillation mit gespanntem Wasserdampf noch weiter gereinigt und vollkommen farblos erhalten worden war.

Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach rot gefärbt. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig und heißem Alkohol, schwer in Benzin.

3',4'-Dioxybenzal-[5-methoxycumaranon-2],



Zu einer Lösung von 7 g 5-Methoxycumaranon und 6 g Protocatechualdehyd[1]) in 28 ccm absolutem Alkohol fügte man bei einer Temperatur von 50—60° allmählich 2,4 ccm konz. Salzsäure. Nach einiger Zeit fiel der größte Teil des Kondensationsproduktes aus der roten Flüssigkeit aus, der Rest wurde mit Wasser ausgespritzt. Die Reaktion war in $1^1/_2$ Stunden beendet. Ausbeute: 75 Proz. d. Th.

Grünstichig gelbe, winzige Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp. 228—229° unter Zersetzung. Im allgemeinen schwer löslich. In Alkalien löst sich der Körper mit blauvioletter, in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

0,2424 g gaben 0,5973 CO_2 und 0,0939 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_5$	Gef.
C	67,6	67,2
H	4,2	4,3

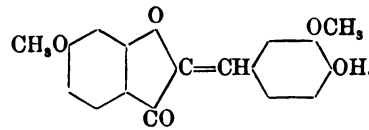
Das *Diacetat* der Verbindung, das durch einstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ge-

[1]) Das Präparat war nicht ganz rein.

Digitized by Google

wonnen wurde, schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 152—153°. Weiter gereinigt und analysiert wurde es nicht, da sich sein Dibromid bei einer Vorprobe als nicht genügend beständig erwies.

3'-Methoxy-4'-oxybenzal-[5-methoxycumaranon-2],



15 g 5-Methoxycumaranon und 14 g Vanillin werden in absolutem Alkohol bei 50—60° gelöst und langsam mit 4,5 ccm konz. Salzsäure versetzt. Hält man die bezeichnete Temperatur ein, so ist die Reaktion nach einer Stunde beendet. Das aus der blutroten Lösung ausgefallene Kondensationsprodukt wird durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt. Ausbeute: nicht ganz 80 Proz. d. Th.

Leuchtend gelbe Rhomboeder vom Schmelzp. 195° bis 195,5°. Unlöslich in siedendem Petroläther und Ligroin, schwer in heißem Alkohol und Benzol, leicht in heißem Eisessig, schwer in kaltem. Chloroform nimmt den Körper sehr leicht auf, Tetrachlorkohlenstoff dagegen kaum.

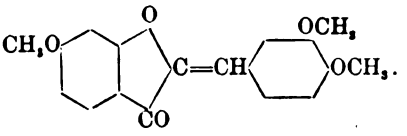
0,1500 g gaben 0,3763 CO_2 und 0,0669 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{14}O_5$	Gef.
C	68,4	68,4
H	4,7	5,0

Schon Blom[1]) hat diese Verbindung dargestellt, doch konnte er sie trotz Anwendung verschiedener Kondensationsmittel nur in schlechter Ausbeute gewinnen und schwierig umkrystallisieren. Er beschreibt sie als kleine braune Blättchen vom Schmelzp. 194°.

[1]) Inaug.-Dissert, Bern 1907, S. 36.

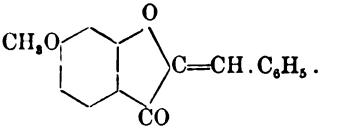
Digitized by Google

3',4'-Dimethoxybenzal-[5-methoxycumaranon-2], 

Diese Substanz, die Blom und Tambor durch Kondensation von Methoxycumaranon mit Veratrumaldehyd gewannen, stellten wir aus der oben beschriebenen Dioxyverbindung oder ihrem Monomethyläther durch Methylierung mit Dimethylsulfat dar. Die Rohprodukte wurden mit warmer Lauge und Wasser gewaschen und dann aus verd. Essigsäure umkrystallisiert. Die Ausbeuten betrugen regelmäßig über 80% d. Th.

Unsere Präparate schmolzen konstant bei 183—184°, statt 189°, wie Blom und Tambor fanden. Die Löslichkeitsverhältnisse des Körpers sind ähnlich wie die des Monomethoxybenzalderivates.

Die Untersuchung der verschiedenen *Haloide* dieses Körpers ist noch nicht abgeschlossen.

Benzal-[5-methoxycumaranon-2], 

Zu der Lösung von 10 g 5-Methoxycumaranon-2 und 7,9 g frisch destilliertem Benzaldehyd in 80 ccm absol. Alkohol tropft man bei 60—70° unter Umschütteln erst langsam, dann rascher 2—2½ ccm 50prozentige Natronlauge. Die dunkelrote Lösung läßt nach einiger Zeit das Kondensationsprodukt schön krystallinisch ausfallen. Nach 1½stündigem Stehen bei 60° ist die Reaktion beendet. Das Rohprodukt wird nacheinander mit kaltem Alkohol, verdünnter Schwefelsäure und Wasser bis zur Entfärbung gewaschen und ist dann fast ganz rein. Ausbeute: 75—85 Proz. d. Th.

Aus Alkohol flache, glänzende, farblose Nadeln vom Schmelzp. 145—146°. Blom[1]) erhielt den Körper in

[1]) Blom, Inaug.-Dissert. Bern 1907, S. 34.

Digitized by Google

Blättchen vom gleichen Schmelzpunkt. Brüll und Friedländer[1]), die in der Substanz ein Methoxyflavon vermuteten, geben 143,5° als Schmelzpunkt an.

Von kaltem Petroläther und Ligroin wird die Substanz sehr schwer aufgenommen, etwas leichter von Alkohol und Eisessig, leicht von Benzol und Chloroform.

Ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünstichig gelb; beim Betupfen färben sich die Krystalle orange.

Bei Anwendung von konz. Salzsäure als Kondensationsmittel sinkt die Ausbeute auf 50 Proz. d. Th., da ein hochschmelzendes, schwerlösliches Nebenprodukt entsteht.

Zur Darstellung des *Dibromids* wurden 5 g Substanz in kaltem Chloroform gelöst und unter Eiskühlung allmählich mit 3,2 g Brom im 9fachen Volumen Chloroform versetzt. Die Lösung färbte sich sofort dunkelrot und ließ einen ziegelroten Niederschlag ausfallen.

Nach einiger Zeit wurde das Lösungsmittel abgedunstet und der Rückstand durch zweimaliges Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Benzin gereinigt. Zu häufiges Umkrystallisieren schadet. Beim Kochen der heißgesättigten alkoholischen Lösung wird etwas Bromwasserstoff abgespalten, ohne daß der Schmelzpunkt sinkt. Das Produkt wird dann ganz farblos. Ausbeute 33—40 Proz. d. Th.

Bei nicht zu langsamem Erhitzen schmilzt das, meist schwachrosa gefärbte, Krystallpulver bei 191—192° unter Gasentwicklung. Die Substanz ist im allgemeinen sehr schwer löslich.

Beim Betupfen mit konz. Schwefelsäure färben sich die Krystalle gelb; auch die Lösung ist gelb gefärbt.

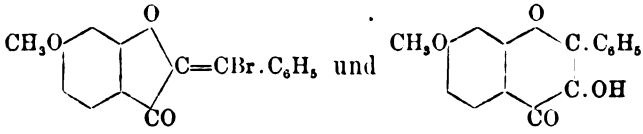
0,1540 g gaben 0,1405 AgBr.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_3Br_2$	Gef.
Br	38,8	38,8

[1]) Brüll u. Friedländer, Ber. d. d. chem. Ges. 30, 301 (1897)

Digitized by Google

α-Brombenzal-(5-methoxycumaranon-2) und *3-Methoxyflavonol,*



In die siedende Lösung von 3 g Dibromid in 350 ccm Alkohol wurden langsam 150 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge getropft. Es trat intensive Gelbfärbung auf, die gegen Schluß etwas ins Rötliche spielte. Nach Zugabe des Alkalis kochte man noch 1—2 Minuten, neutralisierte die noch vorhandene freie Lauge mit etwas überschüssiger Schwefelsäure und destillierte den Alkohol ab, bis sich ein Niederschlag abzuscheiden begann. Das nach dem Erkalten auskrystallisierte Gemisch wurde in 225 ccm Alkohol gelöst und bei Zimmertemperatur mit 4 ccm doppelt normaler Natronlauge versetzt. Beim langsamen Verdünnen mit dem dreifachen Volumen Wasser fiel ein Teil klein-krystallinisch aus, der andere blieb zum größten Teil in Lösung. Nun wurde bis fast zum Kochen erhitzt, schnell heiß filtriert und mit sehr verdünnter siedender Lauge gewaschen, bis das Waschwasser farblos ablief. Das gelbgefärbte Filtrat ließ beim Ansäuern einen fast farblosen Niederschlag ausfallen. Die Menge des alkaliunlöslichen, auf dem Filter zurückgebliebenen Anteils verhielt sich zu der des alkalilöslichen Teils etwa wie 4 zu 1.

Das erstere Produkt, das *α-Brombenzal-[5-methoxycumaranon-2]* schmolz, zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, bei 174—175,5°, während der Schmelzpunkt eines anderen Präparates bei 176—177° gefunden wurde.

Lichtgelbe, perlmutterglänzende, sechsseitige Blättchen. Sehr schwer löslich in Petroläther, Benzin, Methyl- und Äthylalkohol; leicht löslich in siedendem Benzol und Eisessig.

Beim Betupfen mit konz. Schwefelsäure färbt sich die Substanz orange und geht mit gelber Farbe in Lösung.

Digitized by Google

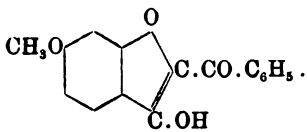
0,1477 g gaben 0,0858 AgBr.

	Ber. für $C_{16}H_{11}O_3Br$	Gef.
Br	24,2	24,7

Der alkalilösliche Teil, das *3-Methoxyflavonol*, schmolz nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 177—178°, v. Kostanecki[1]) fand 180°. Unser Präparat enthielt noch eine Spur Brom, die nicht entfernt werden konnte, auch nicht durch Reinigung über das Acetat, bei der sich auch der Schmelzpunkt nicht änderte. Im übrigen entsprachen die Eigenschaften des Körpers der von dem genannten Autor gegebenen Beschreibung. Die Ausbeute betrug etwa 12 Proz. d. Th.

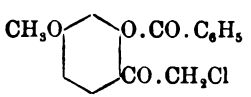
Daß das *Acetat* bei 176° schmilzt, nicht bei 140°, wie in der Literatur angegeben ist, wurde schon im allgemeinen Teil hervorgehoben.

1-Benzoyl-2-oxy-5-methoxycumaron,



Diesen Körper, der isomer mit dem 3-Methoxyflavonol ist, stellten wir dar, um an diesem Paar von Isomeren das verschiedene chemische Verhalten von Angehörigen der beiden Körpergruppen zu studieren.

Das Ausgangsmaterial, das *Benzoat des 5-Methoxy-2-chloracetophenols*,



wurde teils durch 4 stündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen von Oxyketon und Benzoylchlorid dargestellt, teils nach der Pyridinmethode gewonnen. Im letzteren Fall ließ man das Reaktionsgemisch 24 Stunden in der Kälte stehen. Die Ausbeuten waren bei beiden Verfahren sehr unbefriedigend, denn es wurden nur etwa 15 Proz. der Theorie an reinem Benzoat gewonnen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 1181 (1904).

Digitized by Google

Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Ligroin und Benzol unter Zusatz von Tierkohle schmolz der Körper konstant bei 104—105°. Lange, farblose, seidenglänzende Nadeln. Leicht löslich in Äther und Eisessig, mäßig in Benzol und Alkohol, schwer in Ligroin.

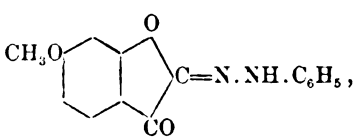
0,1346 g gaben 0,0628 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{13}O_4Cl$	Gef.
Cl	11,7	11,5

Durch 10stündiges Kochen einer benzolischen Lösung des Benzoats mit Pottasche wurde das in der Überschrift genannte Cumaronderivat gewonnen. Zur Reinigung krystallisierte man es aus Ligroin unter Zusatz von Tierkohle um. Ausbeute: 0,15 g reine Substanz aus 1 g Benzoat.

Gelbe Nadeln vom Schmelzp. 94—95°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln mit Ausnahme von Ligroin und Petroläther. In sehr verdünnter Natronlauge und ebenso in konz. Schwefelsäure löst sich der Körper mit grünstichig gelber Farbe auf. Beim Betupfen mit der Säure färbt er sich orange.

Da nur eine geringe Substanzmenge zur Verfügung stand, sah man von einer Analyse ab und behandelte die Verbindung in sehr verdünnter Lauge mit der berechneten Menge Diazobenzolchlorid. Der größte Teil des entstandenen *1-Phenylhydrazons* des *5-Methoxycumarandions*,



schied sich sofort aus; den Rest fällte man mit Säure.

Das gleiche Produkt wurde durch Zusatz von Diazobenzolchlorid zu der äquivalenten Menge von 5-Methoxycumaranon-2 in Eisessig dargestellt. Man ließ die klare Lösung 24 Stunden in der Kälte stehen und brachte dann das Hydrazon durch Neutralisieren mit Natronlauge zur Abscheidung.

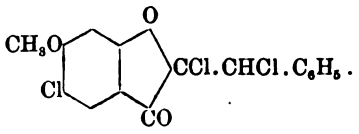
Digitized by Google

Lebhaft glänzende, goldgelbe Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 248—249°. In den meisten Mitteln auch in der Hitze sehr schwer löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure sieht kirschrot aus. Auch von Laugen wird die Substanz, wenn man sie zuvor mit Alkohol benetzt hat, mit roter Farbe aufgenommen; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sie sich wieder aus.

0,1682 g gaben 16,0 ccm trocknes Stickgas bei 20,5° und 741 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{12}O_3N_2$	Gef.
N	10,5	10,8

Benzal-[5-methoxy-4-chlorcumaranon-2]-dichlorid,



In die chloroformische Lösung von 8 g Benzal-[5-methoxycumaranon] leitete man unter Eiskühlung und Turbinieren die 6fach molekulare Gewichtsmenge trocknes Chlor ein, das nach einer Vorschrift von Graebe[1]) aus Kaliumpermanganat und Salzsäure entwickelt wurde. Nach einiger Zeit begannen sich farblose Nadeln abzuscheiden. Das Ganze wurde eingedunstet und der fast farblose Rückstand zweimal aus Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute: 50 Proz. d. Th.

Glänzende, feine Nädelchen vom Schmelzp. 227° bis 228°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroin, mäßig in Eisessig, leicht in Benzol.

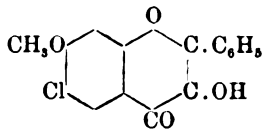
In konz. Schwefelsäure löst sich der Körper farblos auf.

0,1287 g gaben 0,1552 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{11}O_3Cl_3$	Gef.
Cl	29,8	29,8

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 44 (1902).

Digitized by Google

2-Chlor-3-methoxyflavonol, 

Zu der siedenden Lösung von 4 g des Dichlorids in 580 ccm Alkohol setzte man 2 Molgew. $^n/_{10}$-Natronlauge tropfenweise hinzu. Die sofort gelb werdende Lösung rötete sich erst gegen Schluß. Man machte schwach sauer und dampfte bis zur beginnenden Krystallisation ein. Der Niederschlag wurde mit wenig Alkohol ausgekocht und zweimal aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute: 36—40 Proz. d. Th.

Gelbliche Nädelchen, die bei 197,5—198,5° schmelzen, jedoch schon vorher etwas erweichen.

In der Wärme löst sich der Körper in Ligroin sehr schwer, in Alkohol schwer, in Benzol und Eisessig leicht; kaltes Chloroform nimmt ihn ziemlich leicht auf.

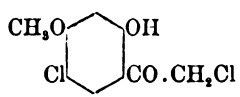
Beim Betupfen mit konz. Schwefelsäure färbt sich die Substanz gelb; die Lösung ist schwach gelb und fluoresciert blaugrün.

Auch in sehr verdünnter, heißer Natronlauge löst sich dieses Flavonol nur schwer auf.

I. 0,1529 g gaben 0,3559 CO_2 und 0,0538 H_2O.
II. 0,1959 g „ 0,0925 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{11}O_4Cl$	Gef. I	II
C	63,5	63,5	—
H	3,6	3,9	—
Cl	11,7	—	11,7

Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden angestellt, um die Stellung des Chloratoms in dem eben besprochenen Körper zu beweisen.

4-Chlor-5-methoxy-2-chloracetophenol, 

Diesen Körper erhielten wir erstens durch Chlorierung des 5-Methoxy-2-chloracetophenols und zweitens

Digitized by Google

durch Kondensation des 4-Chlorresorcindimethyläthers mit Chloracetylchlorid.

a) In die chloroformische Lösung von 12 g 5-Methoxy-2-chloracetophenol leitete man ohne Kühlung unter Rühren die äquimolekulare Menge trocknen Chlors ein, wobei sich gegen Schluß kleine, glänzende Nadeln abschieden. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Alkohol verrieben und 8 Stunden mit gespanntem Dampf behandelt zur Entfernung etwa entstandener flüchtiger Nebenprodukte. Das im Kolben Zurückgebliebene wurde einmal unter Zusatz von Tierkohle aus Alkohol krystallisiert. Ausbeute: 40—45 Proz. d. Th.

b) Die Lösung von 0,9 g 4-Chlorresorcindimethyläther[1]) in 25 ccm Schwefelkohlenstoff versetzte man unter geringer Kühlung mit 0,7 g frischem, feingepulvertem Aluminiumchlorid und schüttelte um, bis alles gelöst war. Bei Handwärme ließ man hierzu unter Umschwenken 0,6 g Chloracetylchlorid in 5 ccm Schwefelkohlenstoff tropfen und erwärmte das Gemisch 3 Stunden auf einem gelinde siedenden Wasserbad. Nach Abdunsten des Lösungsmittels wurde das Reaktionsprodukt mit Eis und Salzsäure zersetzt und der Niederschlag zur völligen Reinigung zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute: 66 Proz. d. Th.

Farblose, glasglänzende Nadeln, die nach geringem Sintern bei 178,5—180° schmelzen.

In der Wärme in Ligroin sehr schwer, in Alkohol schwer, in Benzol und Eisessig etwas leichter löslich.

0,1855 g gaben 0,2252 AgCl.

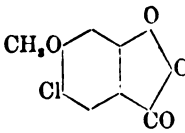
	Ber. für $C_9H_9O_3Cl_3$	Gef.
Cl	30,2	30,0

Im Destillat wurde nur unveränderter Ausgangskörper gefunden, kein isomeres Chlorderivat.

[1]) Der Konstitutionsbeweis für diesen Körper folgt unten.

Digitized by Google

4-Chlor-5-methoxycumaranon-2,



0,5 g der eben beschriebenen Verbindung kochte man in 50 ccm Alkohol mit $2^1/_2$ Molgew. krystallisiertem Natriumacetat $^1/_2$ Stunde und goß dann die Flüssigkeit in 300 ccm Eiswasser. Der Niederschlag wurde zur vollkommenen Reinigung einmal aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute: 80—90 Proz. d. Th.

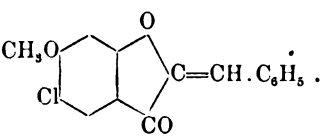
Schwachgelbe Nadeln, die unter Rotfärbung und vorhergehendem Erweichen bei 170—172° schmelzen. Beim Benetzen mit konz. Schwefelsäure und beim Lösen in der Säure tritt Rotfärbung auf.

In heißem Wasser und Ligroin sehr schwer löslich, in warmem Alkohol leichter; siedendes Benzol, Eisessig und Chloroform nehmen die Substanz leicht auf.

0,1701 g gaben 0,1234 AgCl.

	Ber. für $C_9H_7O_3Cl$	Gef.
Cl	17,9	18,0

Benzal-[4-chlor-5-methoxycumaranon-2],



1 g 4-Chlor-5-methoxycumaranon-2 und die berechnete Menge frisch destillierten Benzaldehyds löste man in 80 ccm heißem absolutem Alkohol, kühlte auf 50—60° ab und versetzte allmählich mit $^1/_2$ ccm 8 prozentiger Natronlauge. Die dunkelrote Lösung wurde 10 Stunden auf der angegebenen Temperatur gehalten; alsdann war die Kondensation beendet. Das auskrystallisierte Rohprodukt war fast ganz rein. Ausbeute: 57 Prozent d. Th.

Aus Alkohol lange, farblose oder schwachgelbe, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzp. 172,5—173°. Beim Benetzen mit konz. Schwefelsäure färbt sich der Körper orangegelb, die Lösung ist grünstichiggelb.

Digitized by Google

In der Hitze ist der Körper in Ligroin sehr schwer, in Alkohol schwer, in Eisessig ewas leichter, in Benzol ziemlich leicht löslich.

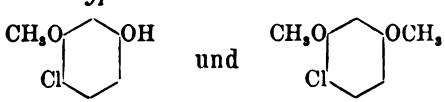
0,1714 g gaben 0,0866 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{11}O_3Cl$	Gef.
Cl	12,4	12,5

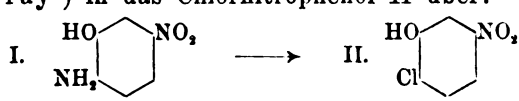
Als an diese Verbindung ein Molekül *Chlor* angelagert wurde, entstand das oben beschriebene Trichlorderivat vom Schmelzp. 227—228°, dessen Konstitution damit bewiesen war.

Wurde das Benzalderivat in chloroformischer Lösung mit *Brom* behandelt, so entstand das entsprechende *Bromid*, das aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 219° krystallisierte. Der Körper wurde nicht weiter gereinigt, auch nicht analysiert, sondern gleich mit 2 Molgew. $^n/_{10}$-Natronlauge in bekannter Weise behandelt. Das Reaktionsprodukt erwies sich als das *2-Chlor-3-methoxyflavonol*, das auch aus dem Trichorderivat erhalten worden war.

4-Chlor-5-methoxyphenol und *4-Chlorresorcindimethyläther*,



Zur Darstellung des 4-Chlorresorcindimethyläthers führte man zunächst das Aminonitrophenol von der Formel I nach den Angaben von Meldola, Woolcott, und Wray[1]) in das Chlornitrophenol II über:



methylierte darauf das Reaktionsprodukt und reduzierte dann zum entsprechenden Amin.[2])

Alle diese Operationen gingen glatt; dagegen bot

[1]) Journ. chem. Soc. **69**, 1325 (1896).

[2]) Fr. Reverdin und Eckhard, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2676 (1899).

Digitized by Google

die Umwandlung des Amins in das zugehörige Phenol große Schwierigkeiten. Schließlich blieben wir bei der folgenden Arbeitsweise stehen, die zwar auch sehr schlechte Ausbeuten lieferte, aber doch zu dem gewünschten Präparat führte.

Je 2 g gut getrocknetes *4-Chlor-5-methoxyanilin* wurden in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 5 g konz Schwefelsäure versetzt. Dann gab man 1,6 g Amylnitrit zu und ließ unter häufigem Umschütteln $^3/_4$ Stunden stehen. Nachdem man die Ausscheidung der farblosen Diazoverbindung durch Zusatz von Äther vollständig gemacht hatte, saugte man den Niederschlag ab, wusch mit kaltem absolutem Alkohol und Äther und trug die noch feuchte Substanz rasch in 40 ccm eines Gemisches von 2 Tln. Schwefelsäure 1 Tl. Wasser ein, das auf 150° erhitzt war. Das entstandene Phenol wurde der Lösung durch Äther entzogen und im Vakuum destilliert.

Es siedet unter 13 mm Druck zwischen 141° und 152° und erstarrte zwar, blieb aber etwas schmierig. Da die Substanz in allen gebräuchlichen organischen Mitteln sehr leicht löslich war, mußte auf Reinigung durch Umkrystallisieren verzichtet werden. Nur eine Probe, die anscheinend durch einen Zufall besonders rein ausgefallen war, erstarrte zu einer völlig harten Masse, die nach kurzem Erweichen bei 79—80° schmolz.

Im ganzen wurden aus 28 g Amin nur etwa 3 g Phenol gewonnen.

Der *4-Chlorresorcindimethyläther* wurde aus dem Monomethylderivat durch Methylierung mit Dimethylsulfat in warmem Alkali hergestellt.

Schwachgelbes Öl, das unter 17—18 mm Druck bei 135—137° siedet. Es riecht ähnlich wie der Resorcindimethyläther, doch weniger stark.

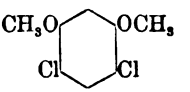
0,1674 g gaben 0,1376 AgCl.

	Ber. für $C_8H_9O_2Cl$	Gef.
Cl	20,6	20,3

Digitized by Google

Bei der Kondensation des Äthers mit Chloracetylchlorid entsand das oben beschriebene 5-Methoxy-4-chlor-2-chloracetophenol.

M. Hönig[1]) hat einen Monochlorresorcindimethyläther vom Schmelzp. 118° beschrieben, den er durch Einleiten von Chlor eine essigsaure Lösung von Resorcindimethyläther erhielt. Da es auffallend erschien, daß dieses Verfahren zu einem isomeren Chlorderivat führen sollte, haben wir den Versuch wiederholt und festgestellt, daß das fragliche Präparat, dessen übrige Eigenschaften wir ganz der Beschreibung entsprechend fanden, ein *Dichlorresorcindimethyläther*, also vermutlich die Verbindung



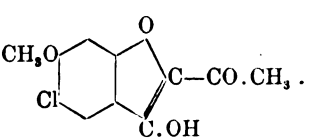
ist.

I. 0,1666 g gaben 0,2319 AgCl.
I. 0,1944 g „ 0,2696 AgCl.

	Ber.	Gef.	
	für $C_8H_8O_2Cl_2$	I	II
Cl	34,3	34,4	34,3

Derselbe Körper entstand auch, als das nach G. Reinhard[2]) aus Resorcin und Sulfurylchlorid dargestellte *Dichlorresorcin* mit Methylsulfat methyliert wurde.

1-Acetyl-2-oxy-4-chlor-5-methoxy-cumaron,



Diesen Körper stellten wir dar, um einen mit dem Chlormethoxyflavonol vergleichbaren Vertreter der acylierten Oxycumarone kennen zu lernen.

Als Ausgangsmaterial diente das *Acetat* des *4-Chlor-5-methoxy-2-chloracetophenols*, das durch halbstündiges Kochen des Phenols mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 2—3 Tropfen konz. Schwefelsäure gewonnen wurde.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 1039 (1878.
[2]) Journ. prakt. Chem. [2] **12**, 328 (1878).

Digitized by Google

Aus dem dunkelgefärbten Rohprodukt wurde das Acetat durch mehrfaches Auskochen mit Petroläther ausgezogen und schließlich aus Benzin umkrystallisiert. Die Ausbeute war schlecht.

Farblose, mikroskopisch kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 93—94°. In den gebräuchlichen organischen Mitteln, mit Ausnahme von Petroläther und Benzin, leicht löslich.

0,1760 g gaben 0,1839 AgCl.

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_4Cl_2$	Gef.
Cl	25,6	25,9

Aus dem Acetat stellte man in bekannter Weise durch Behandlung mit Pottasche in benzolischer Lösung die in der Überschrift genannte Verbindung dar. Ausbeute: 40 Proz. d. Th.

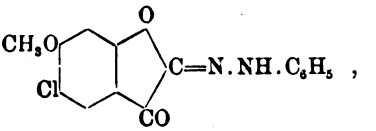
Farblose, glänzende Nadeln aus Methylalkohol oder Benzin. Schmelzp. 162—163°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, mäßig in Methylalkohol, schwer in Benzin. Verdünnte Natronlauge und Soda nehmen die fein verteilte Substanz leicht unter sehr schwacher Gelbfärbung auf. Die Lösung in konz. Schwefelsäure sieht blaß grünlichgelb aus.

0,1459 g gaben 0,0883 AgCl.

	Ber. für $C_{11}H_9O_4Cl$	Gef.
Cl	14,7	15,0

Auf Zusatz der äquimolekularen Menge Diazobenzol zu der stark verdünnten alkalischen Lösung des Cumaronderivates fiel sofort ein gelber Niederschlag aus. Aus Alkohol schied sich der Körper als orangefarbiges Krystallpulver ab, das bei etwa 215—220° schmolz. Von konz. Schwefelsäure wurde die Substanz mit kirschroter, von verdünntem Alkali, nach Benetzen mit Alkohol, gleichfalls mit roter Farbe aufgenommen. Zu einer Analyse reichte die Menge nicht aus, doch unterliegt es nach Analogien keinem Zweifel, daß die Verbindung das *1-Phenylhydrazon* des *4-Chlor-5-methoxycumarandions*,

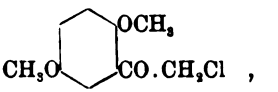
Digitized by Google



darstellte.

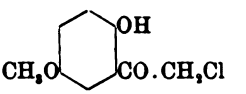
Verbindungen der Hydrochinonreihe.

Chloracetohydrochinondimethyläther,



und

5-Methoxy-2-oxychloracetophenol,



a) Zu 11 g Hydrochinondimethyläther in 60 ccm Schwefelkohlenstoff gab man unter Kühlung 10 g gepulvertes Aluminiumchlorid, *das aus der Vorratsflasche entnommen war*, brachte durch Umschwenken etwa die Hälfte in Lösung und ließ dazu langsam 9 g Chloracetylchlorid in 15 ccm Schwefelkohlenstoff fließen. Nach 3 stündigem Stehen auf dem Wasserbade war der Schwefelkohlenstoff bei geringer Rückflußkühlung allmählich verdunstet. Auf Zusatz von Eis und Salzsäure zu dem Rückstand fiel ein Öl aus, das beim Abkühlen rasch erstarrte. Die Masse wurde mit Methylalkohol verrieben und dann aus Ligroin umkrystallisiert. Aus dem ausgeschiedenen Gemisch gelber und weißer Krystalle konnten die ersteren — Monomethyläther — durch kalten Alkohol herausgelöst werden; die zurückbleibenden farblosen Nadeln waren nach einmaligem Umkrystallisieren aus demselben Mittel rein und stellten den oben genannten *Dimethyläther* dar.

Schmelzp.: 87—88°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin.

0,2734 g gaben 0,1828 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_{11}O_3Cl$	Gef.
Cl	16,6	16,5

b) Eine Lösung von 44 g Hydrochinondimethyläther in 240 ccm Schwefelkohlenstoff wurde mit 44 g fein ge-

Digitized by Google

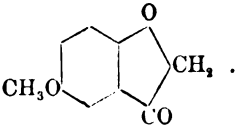
pulvertem, *frisch dargestelltem* Aluminiumchlorid und weiter mit 36 g Chloracetylchlorid in 50 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt. Das Ganze wurde 20 Stunden unter guter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erwärmt und darauf in der üblichen Weise aufgearbeitet. Unter diesen Bedingungen wurde ausschließlich das *Methoxychloracetophenol* erhalten. Die Ausbeute an reinem, einmal aus Ligroin umkrystallisiertem Produkt betrug 65 Proz. d. Th.

Derbe, gelbe, glasglänzende Nadeln oder unregelmäßig ausgebildete Blättchen, die bei 81—81,5° schmelzen, doch schon vorher etwas erweichen. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Ligroin und Petroläther. Die gelbe Lösung in Alkali färbt sich rasch rot.

0,2813 g gaben 0,2006 AgCl.

	Ber. für $C_9H_9O_3Cl$	Gef.
Cl	17,7	17,6

4-Methoxy-cumaranon-2,



.

Wurde in derselben Weise dargestellt wie die oben beschriebene isomere Verbindung. Das Rohprodukt war entweder bereits rein oder brauchte nur einmal aus Ligroin umkrystallisiert zu werden. Aubeute: 70—75 Prozent d. Th.

Fleischfarbige, glasglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 92,5—93,5°. Sehr schwer löslich in Ligroin und Petroläther, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Benzol und Chloroform, sehr leicht in Eisessig.

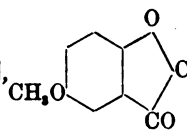
0,1657 g gaben 0,4027 CO_2 und 0,0727 H_2O.

	Ber. für $C_9H_8O_3$	Gef.
C	65,9	66,3
H	4,9	4,9

Der Körper löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe; seine wäßrige Lösung fluoresciert stark blau.

Digitized by Google

Da Blom und Tambor glaubten, durch Behandlung des Bromacetoresorcindimethyläthers mit Kaliumacetat ein Cumaranon erhalten zu haben, haben wir das entsprechende chlorierte Hydrochinonderivat 12 Stunden in absolut-alkoholischer Lösung mit Kaliumacetat gekocht. Es schied sich zwar Chlorkalium ab, doch enthielt das Reaktionsprodukt kein Cumaranon, sondern war offenbar lediglich durch Austausch des Chlors gegen die Gruppe $O.COCH_3$ entstanden. Wir haben die Substanz, die unter 12.5 mm bei 190—195° siedete und anfangs ölig war, nach einiger Zeit aber erstarrte, nicht weiter untersucht.

Benzal-[4-methoxycumaranon-2],  .

10,5 g 4-Methoxycumaranon-2 werden mit 6,8 g frisch destilliertem Benzaldehyd in 53 ccm absolutem Alkohol bei 50—60° gelöst und unter möglichster Einhaltung dieser Temperatur allmählich mit 1,4 ccm 50 prozentiger Natronlauge versetzt. Nach einer Stunde ist die Reaktion beendet. Das aus der dunkelroten Lösung auskrystallisierte Produkt wird mit Alkohol, verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen und, wenn nötig, noch einmal aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute: 60—68 Proz. d. Th.

Rein gelbe, glasglänzende Nadeln vom Schmelzp. 131° bis 132°. Beim Betupfen mit konz. Schwefelsäure färben sie sich rot; die Lösung ist orangegelb. Schwer löslich in Benzin, mäßig in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol und Eisessig, sehr leicht in Chloroform.

0,1602 g gaben 0,4484 CO_2 und 0,0686 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_3$	Gef.
C	76,2	76,3
H	4,8	4,8

Das *Dibromid* des Körpers wurde in eiskalter Chloroformlösung dargestellt und das Rohprodukt einmal aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute: 80 Proz. d. Th.

Digitized by Google

Farblose Nadeln vom Schmelzp. 142—143°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform, sonst im allgemeinen schwer löslich. Mit konz. Schwefelsäure tritt keine Färbung auf.

0,2034 g gaben 0,1863 AgBr.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_3Br_2$	Gef.
Br	38,8	39,0

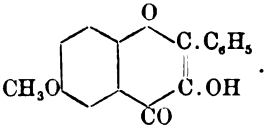
Zur Darstellung des *Dichlorids* leitete man in eine eiskalte chloroformische Lösung der Benzalverbindung unter kräftigem Rühren langsam die $1^1/_2$ fach molekulare Menge trocknes Chlor ein, ließ dann eindunsten und reinigte den etwas klebrigen Rückstand durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Ausbeute: 50—60 Proz. d. Th.

Farblose, glänzende Nadeln, die nach geringem Erweichen bei 127—128° schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse ähneln denen des Bromids. Wird von konz. Schwefelsäure gleichfalls ohne Färbung aufgenommen.

0,2681 g gaben 0,2382 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_3Cl_2$	Gef.
Cl	22,0	22,0

2-Methoxyflavonol,



.

Als man zu einer siedenden alkoholischen Lösung des *Bromids* vom Schmelzp. 142—143° die dreifach molekulare Menge $^n/_{10}$-Natronlauge zutropfen ließ und dann das Reaktionsprodukt in der gewöhnlichen Weise aufarbeitete, wurden 50—60 Proz. d. Th. an reinem Flavonol erhalten.

Noch besser war die Ausbeute, als das *Chlorid* in analoger Weise mit 3 Molgew. n-Natronlauge behandelt wurde, denn man erhielt rund 80 Proz. d. Th.

In beiden Fällen wurde das Rohprodukt einmal aus Alkohol umkrystallisiert.

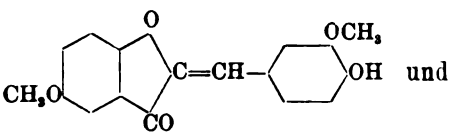
Digitized by Google

Unsere Präparate schmolzen bei 203—204° (v. Kostanecki[1]): 204—205°) und stimmten im übrigen mit den Angaben in der Literatur überein.

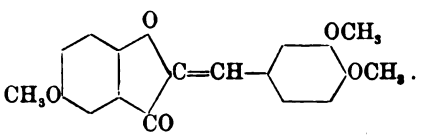
Zur weiteren Identifizierung wurde durch $^1/_4$stündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die *Acetylverbindung* hergestellt.

Derbe, glasglänzende, farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 162—163°, statt 164—166° (v. Kostanecki).

3'-Methoxy-4'-oxy-benzal-[4-methoxycumaranon-2] und *3',4'-Dimethoxy-benzal-[4-methoxycumaranon-2]*,



und



12 g 4-Methoxycumaranon und 11,2 g Vanillin in 80 ccm absolutem Alkohol werden bei 50—60° nach und nach mit 20 Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Man hält 2 Stunden auf der angegebenen Temperatur und krystallisiert das in kleinen, kugelförmigen Häufchen ausgeschiedene Kondensationsprodukt einmal aus Alkohol um. Ausbeute bis über 70 Proz. d. Th.

Lange, gelbe, seidenglänzende, rosettenförmig verwachsene Nadeln. Schmelzp. 160,5—161,5° nach vorhergehendem Erweichen. Im allgemeinen schwer löslich, doch leicht in heißem Eisessig und Chloroform. Verdünnte Laugen nehmen den Körper mit roter Farbe auf.

0,1520 g gaben 0,3799 CO_2 und 0,0628 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{14}O_5$	Gef.
C	68,4	68,2
H	4,7	4,6

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 775 (1904).

Digitized by Google

Zur Überführung in den *Trimethyläther* fügt man zu einer warmen Lösung der Substanz in 10 prozentiger Kalilauge unter kräftigem Umschütteln so lange abwechselnd Dimethylsulfat und 20prozentige Lauge hinzu, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Man wäscht das ausgeschiedene Produkt mit warmem Wasser und krystallisiert es aus Alkohol um.

Leuchtend grünstichig gelbe, seidenglänzende, feine Nadeln, die nach geringem Erweichen bei 171,5—172° schmelzen. Beim Betupfen mit konz. Schwefelsäure färben sich die Krystalle dunkelrot, die Lösung sieht kirschrot aus. Heißer Eisessig, Benzol und Chloroform lösen die Substanz leicht, Alkohol und Ligroin schwer.

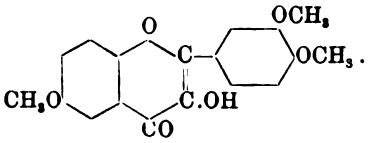
0,1364 g gaben 0,3465 CO_2 und 0,0609 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_5$	Gef.
C	69,2	69,3
H	5,1	5,0

Bei der Einwirkung von Chlor auf den Trimethyläther entstanden je nach den Versuchsbedingungen Gemische verschieden hoch chlorierter Produkte. Isoliert wurde ein *Trichlorderivat* vom Schmelzp. 177—178°; ferner eine bei 215—216° schmelzende Substanz, die ihren Eigenschaften nach vermutlich die *α-Chlorbenzalverbindung* war; endlich — jedoch nicht in reinem Zustand — das *Dichlorid*, das als Rohprodukt bei 145—153° schmolz. Erhalten wurde dieses letzte Präparat in der Weise, daß man in eine chloroformische Lösung des Trimethyläthers genau die äquimolekulare Menge Chlor einleitete, das durch freiwillige Zersetzung entstandene und als schwer lösliche gelbe Substanz abgeschiedene Chlorbenzalderivat abfiltrierte, das Filtrat verdunstete und den Rückstand mit Äther verrieb. Da der Körper sehr zersetzlich zu sein schien, verzichtete man auf seine Reindarstellung und verarbeitete ihn ohne weiteres auf Flavonol.

Digitized by Google

2,3',4'-Trimethoxyflavonol,



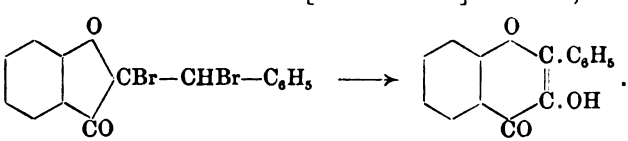
2,3 g rohes Dichlorid wurden schnell in 250 ccm siedendem Alkohol gelöst und auf einmal mit 3 Molgew. Natronlauge versetzt. Die dunkelrote Lösung hielt man noch eine Minute im Sieden, verdünnte mit 600 ccm Wasser, wartete kurze Zeit, bis das Nichtgelöste sich abgesetzt hatte und filtrierte dann die noch warme Flüssigkeit. Das beim Ansäuern ausgeschiedene Flavonol wurde durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Ausbeute: 0,5 g = 25 Proz. d. Th.

Die Eigenschaften des Präparates, auch der Schmelzpunkt 189—190°, stimmten mit der Beschreibung überein, die v. Kostanecki[1]) von der Verbindung gibt; nur ist ihr Natriumsalz nicht unlöslich, sondern nur sehr schwer löslich in Wasser.

Auch den Schmelzpunkt des *Acetats* fanden wir wie v. Kostanecki bei 140—141°.

Verbindungen der Phenolreihe.

Flavonol aus Benzal-[cumaranon-2]-dibromid,



An das bekannte *Benzalcumaranon*[2]), das wir aus den Komponenten mit Hilfe von 50prozentiger Natronlauge darstellten, lagerte man in chloroformischer Lösung Brom an und reinigte das Rohprodukt durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Die Ausbeuten schwankten bei den einzelnen Versuchen zwischen 64 und 80 Proz. d. Th.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 780 (1904).

[2]) Friedländer und Neudörfer, Ber. d. d. chem. Ges. 30, 1082 (1897). — Diese Autoren geben den Schmelzpunkt der Verbindung zu 108° an; wir fanden 111°.

Digitized by Google

Farblose Nadeln vom Schmelzp. 147,5—148,5°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, mäßig in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin.

0,1592 g gaben 0,1575 AgBr.

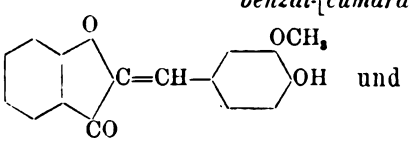
	Ber. für $C_{15}H_{10}O_3Br_2$	Gef.
Br	41,9	42,1

Zu einer Lösung von 3 g *Bromid* in siedendem Alkohol ließ man 221 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge — etwas weniger als 3 Molgew. — hinzutropfen. Beim Ansäuern fiel ein Teil des gebildeten *Flavonols* krystallinisch aus; weitere Mengen wurden gewonnen, nachdem der Alkohol etwa zur Hälfte abdestilliert war. Die Ausbeute an reinem, aus Alkohol umkrystallisiertem Produkt betrug 32 Proz. d. Th.

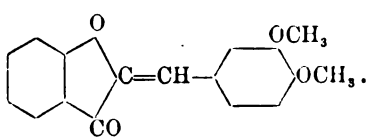
Wir fanden die Eigenschaften dieses einfachsten Flavonols ganz so, wie v. Kostanecki[1]) sie für sein auf anderem Wege gewonnenes Präparat beschrieben hat; nur der Schmelzpunkt — 168—169° — lag um einen Grad niedriger. Besonders charakteristisch ist die starke violette Fluorescenz der farblosen Lösung in konz. Schwefelsäure, die auch der genannte Autor hervorhebt.

Die *Acetylverbindung* schmolz bei 109°; v. Kostanecki: 110—111°.

3'-Methoxy-4'-oxy-benzal-[*cumaranon-2*] und *3',4'-Dimethoxy-benzal-*[*cumaranon-2*],



und



Zu einer Lösung von 3 g Cumaranon und 2,4 g Vanillin in 8 ccm absolutem Alkohol gibt man bei 60—70°

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2820 (1904).

Digitized by Google

6 Tropfen konz. Salzsäure und hält das Gemisch $^3/_4$ Stunden auf dieser Temperatur. Das Rohprodukt ist nach dem Waschen mit Alkohol so gut wie rein. Ausbeute: 60 Proz. d. Th. und darüber.

Goldgelbe, glänzende Nädelchen aus Alkohol oder Eisessig. Schmelzp. 203°. Im allgemeinen schwer löslich, leicht in Chloroform. In sehr verdünnter kalter Natronlauge löst sich die Substanz mit roter Farbe.

0,1498 g gaben 0,3909 CO_2 und 0,0601 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_4$	Gef.
C	71,6	71,2
H	4,5	4,5

Die *Methylierung* wurde in ähnlicher Weise wie bei dem entsprechenden Hydrochinonderivat durchgeführt. Die Ausbeute an *Trimethyläther* betrug etwa 80 Proz. d. Th.

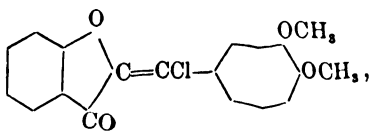
Licht grünstichig-gelbe, feine, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzp. 159—160°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Benzol und Eisessig, mäßig in Methyl- und Äthylalkohol.

0,1303 g gaben 0,3453 CO_2 und 0,0598 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{14}O_4$	Gef.
C	72,3	72,3
H	5,0	5,1

Beim Betupfen mit konz. Schwefelsäure färben sich die Krystalle dunkelrot, die Lösung ist braunrot.

Leitet man in eine eisgekühlte chloroformische Lösung des Trimethyläthers die äquimolekulare Menge Chlor ein, so entsteht ein *Dichlorid*, das sich jedoch beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig zum Teil zersetzt. Dabei scheidet sich das schwerer lösliche Zersetzungsprodukt, das *3',4'-Dimethoxy-α-chlorbenzal-[cumaranon-2]*,



aus, während das Dichlorid in den Laugen verbleibt.

Digitized by Google

Wir haben nur das Chlorbenzalderivat in reinem Zustand isoliert. Es bildet kleine, gelbe, glasglänzende Nadeln und schmilzt bei 211—212°. Schwer löslich in Alkohol und Benzin, mäßig in Eisessig, leicht in Chloroform.

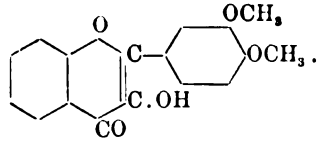
0,1623 g gaben 0,0758 AgCl.

	Ber. für $C_{17}H_{13}O_4Cl$	Gef.
Cl	11,2	11,6

Das *Dibromid* des Trimethyläthers wurde in der üblichen Art gewonnen. Das Rohprodukt reinigte man nur durch Waschen mit Äther, da es beim Umkrystallisieren, auch wenn ein Gemisch von Benzol und Ligroin als Lösungsmittel verwendet wurde, nicht ganz beständig war.

Das erhaltene Produkt stellte ein hell gelblichbräunliches Krystallpulver dar, das bei ungefähr 142° schmolz und in Benzol und Chloroform leicht, in Alkohol schwer löslich war. Wegen der zweifelhaften Reinheit wurde es nicht analysiert, sondern gleich weiter verarbeitet.

3',4'-Dimethoxyflavonol,



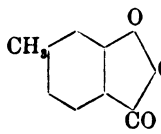
1,5 g Dibromid wurden rasch in 120 ccm siedendem Alkohol gelöst und sogleich mit nicht ganz 3 Molgew. doppelt normaler Natronlauge versetzt. Nach kurzem Aufkochen verdünnte man mit dem dreifachen Volumen heißen Wassers und filtrierte sofort. Beim Ansäuern der roten Lösung fiel das Flavonol aus und wurde durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Die Ausbeute ist nicht genau bestimmt worden; sie war aber nicht gut.

Dunkelgelbe, glänzende, flache Nadeln vom Schmelzpunkt 198—199°, statt 199—200°.[1])

[1]) Bernstein, Fraschina und v. Kostanecki, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2181 (1905).

Digitized by Google

Verbindungen der m-Kresolreihe.

Benzal-[5-methylcumaranon-2], 

10 g 5-Methylcumaranon-2, das nach den Angaben von Fries und Finck[1]) dargestellt worden war, und 7,2 g frisch destillierter Benzaldehyd in 10 ccm absolutem Alkohol wurden bei 60—70° allmählich mit 20 Tropfen 50 prozentiger Natronlauge versetzt. Nach einer Stunde filtrierte man das ausgeschiedene Kondensationsprodukt ab, wusch es mit Alkohol, Säure und Wasser und krystallisierte es einmal aus Alkohol um. Ausbeute: 80 Proz. d. Th.

Farblose, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzp. 153°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, sonst im allgemeinen schwer löslich. Beim Betupfen mit konz. Schwefelsäure färben sich die Krystalle orange; die Lösung ist gelb und fluoresciert schwach grünlich.

0,2283 g gaben 0,6829 CO_2 und 0,1044 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_2$	Gef.
C	81,4	81,6
H	5,1	5,1

Das *Dibromid* wurde, wie üblich, in chloroformischer Lösung hergestellt. Den Verdunstungsrückstand verrieb man erst mit Methylalkohol und krystallisierte ihn dann aus viel siedendem Benzin um. Ausbeute: 70 Proz. d. Th.

Farblose Nadeln, die bei 153—154° schmelzen. Bei häufigerem Umkrystallisieren verändert sich die Substanz etwas. Im allgemeinen schwer löslich, doch leicht in Benzol und Chloroform.

0,1453 g gaben 0,1384 AgBr.

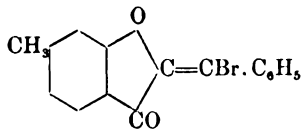
	Ber. für $C_{16}H_{12}O_2Br_2$	Gef.
Br	40,4	40,5

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 41, 4273 (1908).

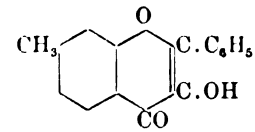
Digitized by Google

Als eine Probe eine Stunde in alkoholischer Lösung gekocht wurde, spaltete sich etwas Bromwasserstoff ab; die ausgeschiedenen Krystalle waren gelblich gefärbt und schmolzen 6° tiefer.

α-Brombenzal-[5-methylcumaranon-2] und *3-Methylflavonol*,



und



.

Zu einer siedenden alkoholischen Lösung von 6 g Dibromid in 400 ccm Alkohol ließ man langsam 2 Molgew. $^n/_{10}$-Natronlauge tropfen, säuerte dann sofort schwach an und dampfte den Alkohol bis zur beginnenden Trübung ab. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle löste man in 150 ccm warmem Alkohol, fügte bei Zimmertemperatur 5 ccm 2n-Natronlauge hinzu, verdünnte allmählich mit 450 ccm Wasser und erhitzte nun fast bis zum Sieden. Die ausgeschiedene Substanz wurde schnell abfiltriert und gründlich erst mit sehr verdünnter Lauge, darauf mit Wasser gewaschen. Die Menge des aus dem gelben Filtrat durch Säure ausgefällten Produktes entsprach ungefähr der des Ungelösten.

Die alkaliunlösliche Substanz, in der die *α-Brombenzalverbindung* vorlag, wurde durch einmaliges Umkrystallieren aus Benzin rein erhalten.

Feine, gelbe, glänzende Nädelchen, die bei 135—136° schmelzen und kurz vorher erweichen. Sehr schwer löslich in Petroläther, ziemlich schwer in Benzin und Methylalkohol, leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol. Konz. Schwefelsäure färbt die Krystalle orangerot; die Lösung ist orangegelb.

0,1786 g gaben 0,1063 AgBr.

	Ber. für $C_{16}H_{11}O_2Br$	Gef.
Br	25,4	25,3

Der alkalilösliche Teil des Reaktionsgemisches, das *3-Methylflavonol*, wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute etwa 23 Proz. d. Th.

Digitized by Google

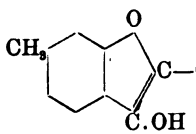
Schwach gelb gefärbte Nädelchen vom Schmelzpunkt 160°. Schwer löslich in Petroläther und Benzin, mäßig in Alkohol, leicht in Benzol. Beim Betupfen mit konz. Schwefelsäure färben sich die Krystalle schön gelb und gehen dann mit blaßgelber Farbe und prachtvoller blauer Fluorescenz in Lösung. Von sehr verdünnter Natronlauge wird die Verbindung aufgenommen, jedoch nur schwer.

0,1494 g gaben 0,4175 CO_2 und 0,0644 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_3$	Gef.
C	76,2	76,2
H	4,8	4,8

Das *Acetat* des Methylflavonols krystallisiert aus verdünntem Alkohol in langen, farblosen Nadeln und schmilzt bei 122—123°.

1-Benzoyl-2-oxy-5-methylcumaron,



0,7 g α-Brombenzal-[5-methylcumaranon-2] in 47 ccm Alkohol versetzte man mit 0,25 g Ätznatron in 3,5 ccm Wasser und kochte das Ganze eine Viertelstunde. Beim Verdünnen mit Wasser trübte sich die blaugrün gefärbte Lösung etwas und ließ auf Zusatz von Säure einen äußerst fein verteilten Niederschlag ausfallen, der nach zwei Tagen abfiltriert, im Exsiccator getrocknet und schließlich aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde. Der Körper enthielt noch eine Spur Brom. Die Ausbeute war mäßig.

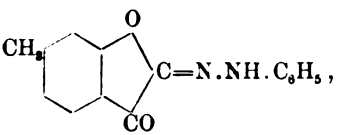
Gelbe, rosettenförmig verwachsene Nadeln vom Schmelzp. 84—86°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Benzin. Beim Betupfen mit konz. Schwefelsäure färben sich die Krystalle orangegelb; die Lösung sieht gelb aus und fluoresciert nicht. Dünne Laugen nehmen die Substanz in der Wärme ziemlich leicht unter Gelbfärbung auf.

Digitized by Google

0,0787 g gaben 0,2195 CO_2 und 0,0340 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_3$	Gef.
C	76,2	76,1
H	4,8	4,8

Um die Konstitution des Körpers zu beweisen, löste man ihn in überschüssigem sehr verdünntem Alkali auf und fügte die berechnete Menge Diazobenzolchlorid zu. Sofort schied sich das *1-Phenylhydrazon* des *5-Methylcumarandions*,



aus; eine weitere Menge konnte durch Ansäuern gewonnen werden.

Das gleiche Phenylhydrazon entstand, als das *5-Methylcumaranon-2* in Eisessig mit Diazobenzol behandelt wurde.

Perlmutterglänzende, goldgelbe, dünne Blättchen aus viel Alkohol. Schmelzp. 239°. Auch in der Hitze in den meisten Mitteln sehr schwer löslich; etwas leichter in siedendem Benzol und Chloroform.

0,1434 g gaben 14 ccm trocknes Stickgas bei 15° u. 729 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{12}O_2N_2$	Gef.
N	11,1	11,1

Digitized by Google

Über die Konstitutionsbestimmung von Enolen;

von *Johannes Scheiber* und *Paul Herold.*

[Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmacie der Universität Leipzig.]

(Eingelaufen am 2. Mai 1914.)

Die Konstitutionsbestimmung bei Enolen wird durch die leichte Veränderlichkeit und den Formenreichtum dieser Stoffe in hohem Grade erschwert.

Am günstigsten liegt der Fall, wenn das betreffende Enol eine einheitliche, krystallisierte Substanz darstellt, weil dann bestimmte Struktur wahrscheinlich ist.[1]) Dieser Einheitlichkeit geht aber der Stoff sofort verlustig, wenn er behufs Untersuchung gelöst oder geschmolzen wird. Denn alsdann setzt ein Umwandlungsprozeß ein, dessen Ziel Erreichung eines Gleichgewichtes zwischen sämtlichen Desmotrop-isomeren ist, wenngleich die relative Menge einzelner dieser Isomeren verschwindend gering sein kann.[2]) Flüssige enolisierte Stoffe sind von vornherein als allelotrope Gemische anzusehen. Die Schnelligkeit, mit der das jeweils vorliegende System dem von einer Reihe von Umständen beeinflußten Gleichgewicht zustrebt, ist von mehreren Faktoren abhängig. In erster Linie natürlich von der Konstitution[3]), sodann aber von der Temperatur[4]), Art des Lösungsmittels[5]) und besonders auch von katalytischen Einflüssen verschiedener Art.[6]) Selbst bei ursprünglich einheitlichen Enolen lassen

[1]) L. Knorr, diese Annalen **306**, 345 (1899); K. H. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2845 (1912).

[2]) Knorr, a. a. O.

[3]) α-Acetyldibenzoylmethan ketisiert sich z. B. viel langsamer als α-Tribenzoylmethan; L. Claisen, diese Annalen **291**, 82, 94 (1896).

[4]) Temperaturerhöhung beschleunigt, Temperaturerniedrigung verzögert im allgemeinen das Erreichen des Gleichgewichtes.

[5]) Vgl. H. Stobbe, diese Annalen **326**, 359f. (1903).

[6]) Z. B. Alkali, Salzsäure, Eisenchlorid, Brom usw.

Digitized by Google

also nur solche Methoden Einblick in die Konstitutionsverhältnisse erwarten, bei denen schnelles Operieren unter Vermeidung höherer Temperaturen und unter Ausschaltung katalytischer Störungen möglich ist.

Das trifft am ehesten bei physikalischen Verfahren zu, welche deshalb auch bei der Konstitutionsbestimmung Tautomerer von jeher beliebte Anwendung erfahren haben.[1]) Trotzdem vermochten sie bisher nur in Einzelfällen zuverlässige Resultate zu liefern[2]), so daß der Wunsch nach chemischer Bestätigung der auf physikalischem Wege festgestellten Befunde nach wie vor bestehen bleibt.[3]).

Mit der Brauchbarkeit chemischer Verfahren ist es im allgemeinen schlecht bestellt. Viele Stoffe, mit denen sich Enole umsetzen, gestatten absolut keine Differenzierung zwischen Keton- und Enolform, so z. B. Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Auch die Salzbildung der Enole mittelst Bicarbonats[4]), Ammoniakgas[5]) oder tertiären Aminen[6]) haben Irrtümer veranlaßt, desgleichen die Alkylierung.[7]) Ferner sind zur Unterscheidung von Keton- und Enolform nur bedingt geeignet: Diazomethan[8]),

---

[1]) In Betracht kommen vor allem die Molrefraktion (Brühl, Perkin, Smedley, Hantzsch, Knorr, Auwers), die anomale elektrische Absorption (Drude), die Molekularrotation (Perkin) und neuerdings die ultraviolette Absorption (Baly, Desch, Hantzsch). Andere Methoden sind vorläufig weniger gebräuchlich.

[2]) Die Zuverlässigkeit der Ergebnisse hängt davon ab, ob geeignete Vergleichssubstanzen zur Verfügung stehen oder nicht. Über Vermeidung katalytischer Störungen vgl. K. H. Meyer und F. G. Willson, Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 838 (1914).

[3]) F. Eisenlohr, Spektrochemie, S. 179, Stuttgart 1912.

[4]) L. Claisen, diese Annalen **291**, 82 (1896).

[5]) Vgl. hierzu A. Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3804 (1907).

[6]) A. Michael und Smith, diese Annalen **363**, 36 (1908). K. H. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2844 (1912).

[7]) K. H. Meyer, diese Annalen **398**, 53 (1913).

[8]) v. Pechmann, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1626 (1895).

Digitized by Google

Phenylisocyanat[1]), Diazoniumverbindungen[2]), Säurechloride[3]) usw., was allerdings Brauchbarkeit in manchen Fällen nicht ausschließt. Die sicherste Erkennung enolisierter Stoffe gestatten wohl Eisenchlorid[4]) und Brom.[5])

Eine quantitative Bestimmung von Enolen ist mit Hilfe der physikalischen Methoden [Refraktometrie[6]), Absorptionsbestimmung[7])] nur in Einzelfällen möglich gewesen. Von chemischen Verfahren sind die Ammoniakmethode[8]) und die colorimetrische Bestimmung mittelst Eisenchlorids[9]) gelegentlich brauchbar. Beide werden aber durch die Titration mit Brom[10]) erheblich übertroffen namentlich auch im Hinblick auf Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung.

Mit der Erkennung der Enolnatur eines Stoffes und selbst mit der Kenntnis des Enolisationgrades ist es aber noch nicht getan. Denn nunmehr erhebt sich die Frage nach der Struktur des vorliegenden Enols.

Eine allgemein brauchbare Methode zur Strukturbestimmung bei Enolen gibt es aber bisher nicht.

Die erste allgemeine Regel über die Beteiligung

---

[1]) Vgl. A. Michael, diese Annalen **391**, 224 (1912).

[2]) Dimroth, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2404 (1908).

[3]) Michael und Murphy, diese Annalen **363**, 105 (1908).

[4]) Hantzsch und Desch, diese Annalen **323**, 1 (1902).

[5]) K. H. Meyer, diese Annalen **380**, 212 (1911).

[6]) Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3525 (1911). Knorr, Rothe und Averbeck, ebenda **44**, 1144 (1911). K. H. Meyer und F. G. Willson, ebenda **47**, 838 (1914).

[7]) Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3049 (1910); **44**, 1771 (1911).

[8]) Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 575 (1899); **40**, 3798 (1907). Hantzsch und Dollfus, ebenda **35**, 236, 2724 (1902).

[9]) W. Wislicenus, diese Annalen **291**, 179 (1896). H. Stobbe, ebenda **326**, 350 (1903). A. Michael, ebenda **391**, 290 (1912). K. H. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2725 (1911). L. Knorr, ebenda **44**, 2772 (1911).

[10]) K. H. Meyer, diese Annalen **380**, 212 (1911); **398**, 51 (1913); Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2718—2732 (1911); **45**, 2843—2869 (1912); **47**, 826—837 (1914).

Digitized by Google

verschiedener Acyle an einer stattfindenden Enolisation stammt von L. Claisen.[1]) Sie lautete dahin, daß das „negativste" bevorzugt würde. Weil nun alle Acetyl und ein anderes Acyl enthaltenden Methane mit Alkalien stets dieses Acetyl abspalten, galt es als das negativste und bei der Enolisation begünstigte. Man formulierte demnach z. B. acetyl-benzoylsubstituierte Methane gemäß I und nicht nach II[2]):

I. $-C\begin{cases}C(OH)CH_3\\COC_6H_5\end{cases}$ II. $-C\begin{cases}COCH_3\\C(OH)C_6H_5\end{cases}$

Als schwächstes aller Acyle wurde das Carbäthoxyl angesehen[3]), für welches daher auch keine Enolisation angenommen wurde.

Die leichte Abspaltbarkeit von Acetyl vor z. B. Benzoyl und besonders Carbäthoxyl konnte auch C. Bülow[4]) feststellen, als er das Verhalten acylsubstituierter β-Ketonsäureester gegen Diazoniumlösungen untersuchte.

Die Spaltungsbefunde von Claisen und von Bülow sind indes für die Aufklärung der Konstitution von Enolen nur bedingt brauchbar, weil sie in Gegenwart von Alkali gewonnen worden sind, was Umlagerungen nicht ausschließt.

Vor kurzem hat K. H. Meyer mit Hilfe seiner Enoltitrationsmethode die „Enolisierungstendenzen" verschiedener Acyle ermittelt. Für die nachstehenden[5]) Komplexe hat sich dabei die folgende Reihe ergeben:

$-COOC_2H_5 \quad < -COCH_3 \quad < -COC_6H_5 \quad < -COCOOC_2H_5$.

Danach kommt also dem Benzoyl eine größere Enoli-

[1]) Diese Annalen **277**, 206 (1893); **291**, 37 (1896).

[2]) Für die acide Form des p-brombenzoylierten Benzoylacetons wurde die Frage offen gelassen, ob die Enolisation im Acetyl oder p-Brombenzoyl erfolgt sei. L. Claisen, diese Annalen **291**, 90 (1896).

[3]) L. Claisen, Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1763 (1892).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 915 (1902).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2849 (1912); außer den oben genannten sind noch andere Acyle untersucht.

Digitized by Google

sierungstendenz zu als dem Acetyl. Aus diesem Grunde formuliert K. H. Meyer das Benzoylaceton[1]) als β-Oxybenzalaceton, $C_6H_5C(OH)=CHCOCH_3$; er widerspricht hierin also der Ansicht von L. Claisen. Hinsichtlich der Carbäthoxylgruppe bestätigen allerdings auch die Enoltitrationen deren Nichtenolisation [Malonester[2])] oder höchstens spurenhafte Umwandlung [Methantricarbonsäureester[3])].

Wenn es wirklich den Tatsachen entspräche, daß Enolisierungstendenz und Enolisationsleichtigkeit eines Acyls praktisch das gleiche bedeuten, dann wäre die Enoltitration gegebenenfalls das einfachste Mittel, um über die Struktur eines enolisierten Produktes Aufschluß zu erlangen. Ein Zusammenhang zwischen Enolisierungstendenz und einer bestimmten Enolisierungsart ist ja von vornherein sehr wahrscheinlich. Wie weit aber diese Beziehungen gehen mögen, ist bis jetzt unbekannt.

Weder die Enoltitrationen selbst noch andere bekannte Verfahren sind in der Lage, hierüber Auskunft zu geben.

Für das schwach wirkende Carbäthoxyl könnte allerdings mit hoher Wahrscheinlichkeit praktisch stets Nichtenolisation angenommen werden. β-Ketonsäureester mögen deshalb so gut wie ausschließlich $RC(OH)=CH.COOC_2H_5$ enolisiert sein. Bei komplizierteren Verbindungen dieser Art [Diacetbernsteinsäureester[4]), Alkylidenbisacetessigester[5])] bedeutet die Zulässigkeit solcher Annahme eine willkommene Beschränkung der bei praktischer Untersuchung in Betracht kommenden Isomeren.

Die Verhältnisse komplizieren sich indes, wenn Acyle mit stärkerer Enolisierungstendenz miteinander

---

[1]) a. a. O. S. 2859; Benzoylacetessigester hingegen wird (S. 2855 gemäß $CH_3C(OH)=C(COC_6H_5)COOC_2H_5$ formuliert.

[2]) a. a. O. S. 2865.

[3]) a. a. O. S. 2866.

[4]) Vgl. L. Knorr, diese Annalen 306, 332 (1899).

[5]) P. Rabe, diese Annalen 313, 159 (1900).

Digitized by Google

konkurrieren. So fragt sich, ob z. B. Benzoylaceton in Lösung lediglich den Komplex I darstellt und nicht auch noch II und III (eventuell neben Keton) in mehr als nur spurenhafter Weise ausbildet:

I. $C_6H_5C(OH)=CHCOCH_3$, II. $C_6H_5COCH=C(OH)CH_3$,

III. $C_6H_5C(OH)=C=C(OH)CH_3$.

Selbst bei symmetrischen Diacylmethanen, z. B. Acetylaceton, gestatten die bekannten Verfahren keine Entscheidung darüber, ob neben dem Diketon (IV) nur Halbenol (V) oder auch Dienol (VI) vorhanden sind:

IV. $CH_3COCH_2COCH_3$, V. $CH_3C(OH)=CHCOCH_3$,

VI. $CH_3C(OH)=C=C(OH)CH_3$.

Noch weitere Komplikationen würde die Berücksichtigung des Auftretens stereoisomerer [cis-trans[1]) und optisch-aktiver] Formen mit sich bringen. Von diesen ist aber im folgenden abgesehen worden.

Es erschien nicht uninteressant, eine Methode auszuprobieren, welche über Strukturfragen, wie sie eben angedeutet sind, Auskunft zu geben verhieß. Aus diesem Grunde ist die Harriessche Ozonspaltung ungesättigter Verbindungen auf die Enole angewandt worden.[2])

Hierbei konnte folgendes festgestellt werden:

1. Enole lagern Ozon bei -20^0 im allgemeinen leicht an, d. h. also unter Bedingungen, welche eine Umlagerung primär vorhandener Komplexe in andere, reaktionsfähigere ausschließen oder wenigstens unwahrscheinlich machen. Die gebildeten Ozonide lassen sich unschwierig isolieren und zerfallen schnell in Berührung

[1]) Zur Erkennung cis-trans-Isomerer in Mischung ist vielleicht die Absorptionsmethode berufen. Man vergleiche die aus dem Laboratorium von A. Hantzsch stammende Dissertation Meinke, Leipzig 1914, S. 24.

[2]) Vorläufige Mitteilung, Ber. d. d. chem. Ges. 46, 1105 (1913).

Digitized by Google

mit kaltem Wasser. Aus der Art der Spaltstücke läßt sich die Struktur des Enols ableiten.

2. Desmotrope Ketonformen, z. B. β-Dibenzoylacetylmethan, β-Diacetbernsteinsäureester, reagieren nicht mit Ozon. Die zugehörigen Enole addieren ohne weiteres.

3. Eine katalytische Beeinflussung der Umwandlung Keton → Enol (→ Dienol) findet nicht statt, denn nur partiell enolisierte Stoffe (Acetessigester, Benzoylessigester u. a.) können trotz langer Einwirkung überschüssigen Ozons auch nur teilweise in Ozonid übergeführt werden.

Quantitative Versuche hierüber stehen zwar noch aus, doch kann bereits jetzt gesagt werden, daß der ozonisierte Anteil schätzungsweise ungefähr dem Enolbetrage entsprechen wird.

Jedenfalls darf behauptet werden, daß mit Hilfe der Ozonaddition sämtliche in einer Untersuchungslösung vorhandenen strukturverschiedenen[1]) Enoltypen (Halbenole, Dienol) nebeneinander erkannt werden können. Und zwar unter Bedingungen, welche die primäre Existenz dieser Komplexe sehr wahrscheinlich machen.

Zur Untersuchung kamen zunächst eine Reihe von Di- und Triacylmethanen, wobei festgestellt werden sollte, welche unter den verschiedenen Enolisationsmöglichkeiten praktisch in Betracht kommen, da ja, wie angedeutet, hierüber noch keineswegs die wünschenswerte Sicherheit herrscht. Geprüft wurden die Kombinationen von $-COOC_2H_5$, $-COCH_3$, $-COC_6H_5$ und $-COCOOC_2H_5$ an Malonester, Acetessigester, Benzoylessigester, Oxalessigester, Acetylaceton, Benzoylaceton, Oxalaceton, Oxalacetophenon und Dibenzoylmethan, sowie an Diacetylbenzoylmethan, α- und β-Dibenzoylacetylmethan und Benzoylacetessigester.

Die genannten Stoffe wurden (1—2 g) in absolutem

[1]) Strukturgleiche (cis-trans- und optisch-isomere) Enole lassen natürlich gleichartige Spaltstücke voraussehen; vgl. Harries und Frank, diese Annalen **374**, 356 (1910); Harries und Evers, ebenda **390** 239 (1912).

Digitized by Google

Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff[1]) (15—20 ccm) bei Zimmertemperatur gelöst und dann bei — 20° unter Feuchtigkeitsausschluß mit Ozon von 6—8 Proz. behandelt, bis andauernder Geruch nach Ozon auftrat. Hierzu waren in manchen Fällen schon wenige Augenblicke ausreichend; bei weitgehend enolisierten Stoffen genügten meist 2—3 Stunden. Weniger als etwa eine Stunde wurde auch dann nicht ozonisiert, wenn die Addition des Ozons sehr schnell aufhörte.

Die Spaltungsergebnisse gelten also unter diesen Voraussetzungen.[2])

Ermittelt ist folgendes.

1. Carbäthoxyl zeigt keine oder nur sehr geringe Neigung zum Übergang in die Enolform. Dies steht mit den Enoltitrationen K. H. Meyers also im Einklang. Eine deutliche Enolisation zeigt das Carbäthoxyl des Oxalessigesters. Ein Acyl mit hoher Enolisierungstendenz vermag also andere Acyle zu erregen.

2. Die Acetylgruppe scheint sich stets an der Enolisation zu beteiligen, selbst in Fällen, wo mehrere Acyle, darunter Benzoyl, um nur ein Wasserstoffatom konkurrieren. Allerdings waren die betreffenden Spaltstücke nicht immer sicher nachweisbar, was in den besonderen Schwierigkeiten des betreffenden Einzelfalles begründet sein mag.

3. Benzoyl beteiligt sich an stattfindender Enolisation sehr weitgehend. Die von K. H. Meyer gefolgerte Beziehung zwischen Enolisierungstendenz und der Enolisation selbst besteht für diese Gruppe also weitgehend

[1]) Chloroform ist ein Lösungsmittel von sehr geringer tautomerisierender Wirkung, vgl. H. Stobbe, diese Annalen **326**, 360 (1903); K. H. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2862 (1912); für Tetrachlorkohlenstoff dürfte ähnliches gelten [Michael und Fuller, diese Annalen **391**, 276, 277, 282, 299 (1912)]. Über das Verhalten beider Stoffe gegenüber starkem Ozon vgl. C. Harries, ebenda **343**, 340 (1905); **374**, 307 (1910).

[2]) Mit der Ausarbeitung anderer Versuchsbedingungen sind wir beschäftigt.

Digitized by Google

tatsächlich zu Recht. Über den Grad der Enolisation geben deshalb Enoltitrationen in manchen Fällen praktisch zureichende Auskunft (siehe indes weiter unten).

Im Benzoylessigester enolisiert lediglich die Benzoylgruppe. Im Benzoylaceton ist aber Enolisation des Acetyls bereits deutlich wahrnehmbar. Im Dibenzoylmethan sollte die Enolisation noch weiter gehen, desgleichen beim Oxalacetophenon. Da aber Benzoylaceton schon fast 100 Proz. titrierbares Enol aufweist[1]), sollten die beiden anderen genannten Diketone der weitgehenden Dienolisation fähig sein.

4. Oxalyl zeigt die bei weitem ausgeprägteste Tendenz zum Übergang in die Enolform, was wiederum mit den Schlußfolgerungen K. H. Meyers harmoniert, der gerade für dieses Acyl die größte Enolisierungstendenz abgeleitet hat. Oxalyl erregt auch andere Acyle sehr stark, so nicht nur bereits Carbäthoxyl merklich, sondern namentlich Acetyl. Beim Benzoyl sollte das noch stärker der Fall sein, wofür die Spaltstücke des Oxalacetophenons auch tatsächlich einen Anhalt geben.

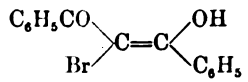
Titrimetrisch sind für Oxalessigester schon fast 90 Proz. Enol nachweisbar.[2]) Für Oxalaceton resultieren gar Werte, die weit über 100 Proz. liegen, also Dienol anzeigen.[3]) Gleiches sollte auch für Dibenzoylmethan und Oxalacetophenon zutreffen. Das erstere dieser beiden ergab aber nur etwa 100 Proz. Enol[4]), das andere gegen 110 Proz.[5])

Es fragt sich aber, ob die Bromanlagerung an kumulierte Doppelbindungen, selbst wenn diese durch OH „aktiviert" sind[6]), immer genügend prompt erfolgt. Wenn die durch den Ausfall der Titration nachgewiesene

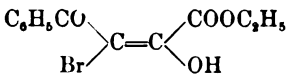
[1]) K. H. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2859 (1912).
[2]) K. H. Meyer, a. a. O. S. 2860.
[3]) Vgl. S. 320.
[4]) K. H. Meyer, a. a. O. S. 2859; diese Annalen 380, 242 (1913).
[5]) Vgl. S. 321.
[6]) K. H. Meyer, diese Annalen 398, 66 f. (1911).

Digitized by Google

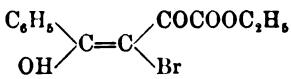
Halbabsättigung (entsprechend 100 Proz. Enol) stattgefunden hat, würde aus Dibenzoylmethan die Verbindung I, aus Oxalacetophenon ein Gemisch von II und III gebildet sein:



I.



II.



III.

Für alle diese Systeme ist eine erschwerte Bromaufnahme wahrscheinlich wegen Häufung negativer Radikale, vielleicht auch aus sterischen Gründen.[1]) Ob die Aktivierung der Doppelbindung durch OH gegen eine solche Annahme geltend gemacht werden kann, erscheint fraglich. Ist doch z. B. bereits beim Benzoylaceton[2]) und besonders beim Acetyldibenzoylmethan[3]) ein gewisser Widerstand gegen die Bromaufnahme zu beobachten.

Hinsichtlich der Natur des Dibenzoylmethans wie des Oxalacetophenons hat aber auch die Spaltung mittelst Ozons nicht so ganz einwandfreie Aufklärung zu erbringen vermocht, weil nämlich diese beiden Stoffe das Ozon überraschenderweise nur sehr schwer addierten und fast ganz oder zum größeren Teil unverändert zurückgewonnen wurden. Dies Verhalten spricht ganz entschieden gegen Enole vom Typ $RC(OH)=CHCOR'$, denn diese addieren sämtlich. Da außerdem z. B. Benzalacetophenon, $C_6H_5CH=CHCOC_6H_5$, glatt Ozon anlagert, sollte ein β-Oxybenzalacetophenon, d. h. also das Dibenzoylmethan-halbenol ähnliches Verhalten zeigen, besonders auch wegen Besitzes einer „aktivierten“ Doppel-

[1]) Vgl. H. Meyer, Analyse und Konstitutionsbestimmung, II. Aufl. 1909, S. 936.

[2]) K. H. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2859 (1912).

[3]) K. H. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 2721 (1911).

Digitized by Google

bindung. Nimmt doch ferner selbst das α-Dibenzoylacetylmethan, $C_6H_5C(OH)=C(COCH_3)COC_6H_5$, ziemlich leicht Ozon auf. Es ist indes möglich, daß die Ozonaddition an kumulierte Doppelbindungen u. U. ähnlichen Schwierigkeiten begegnet, wie sie für Brom gegebenenfalls sicher vorhanden sind. Im diskutierten Fall kann die relative Beständigkeit der beiden Diketone gegen Ozon im Hinblick auf ihre zweifellos vorhandene weitgehende Enolisation durch Annahme der Dienolstruktur am besten erklärt werden.

Für das Auftreten von Dienolen haben sich denn auch bei einer ganzen Reihe von Diacylmethanen direkte experimentelle Anhaltspunkte gewinnen lassen.

Das nachstehende Schema läßt erkennen, daß bei der Ozonspaltung von Verbindungen mit kumulierten Doppelbindungen Kohlendioxyd auftreten wird:

$$>C=C=C< \xrightarrow[2H_2O]{2O_3} 2>CO + CO_2 + 2H_2O_2.$$

Konnte also unter den Spaltprodukten der Diacylmethanozonide Kohlensäure nachgewiesen werden, so war dies ein Hinweis auf die Anwesenheit von Systemen mit kumulierten Doppelbindungen, d. h. in diesem Fall von Dienolen.

Dies war tatsächlich möglich.

Bei Innehaltung gleichartiger Versuchsbedingungen ergab sich eine deutliche Beziehung zwischen der Art der Acyle und der Menge des gebildeten Kohlendioxyds, d. h. des vorhandenen Dienolanteils. Dabei rangierten die Acyle in dieser Reihe:

$-COOC_2H_5$, $-COCH_3$, $-COC_6H_5$, $-COCOOC_2H_5$.

Kombination von Carbäthoxyl mit den drei anderen genannten Acylen hat keine Dienolbildung zur Folge. Die in Spuren nachweisbare Menge CO_2 verdankt ihre Entstehung lediglich einer geringfügigen Enolisation des Carbäthoxyls. Bei Acetyl ist von Acetyl nach Oxalyl ein erhebliches Ansteigen der Dienolmengen festzustellen.

Digitized by Google

Danach sollte auch Kombination von Benzoyl mit Benzoyl bzw. Oxalyl der Bildung von Dienol günstig sein. Tatsächlich lassen sich sowohl bei der Ozonspaltung von Dibenzoylmethan als auch von Oxalacetophenon solche Mengen Kohlensäure nachweisen, daß — namentlich im Hinblick auf die ja überhaupt sehr geringfügige Ozonaddition bei diesen beiden Stoffen — der dienolisierte Anteil sicherlich nicht gering sein kann.

Allerdings muß zu diesen Resultaten noch mitgeteilt werden, daß sich aus den jeweils entwickelten Mengen Kohlensäure nur bedingt auf die Wirkung der verschiedenen Acyle schließen läßt. Einmal wurde nämlich nicht mit Gleichgewichtslösungen operiert; außerdem aber hätte selbst in diesem Fall immer noch die Voraussetzung zutreffen müssen, daß die Ozonaddition an die verschiedenen kumulierten Systeme mit gleicher Leichtigkeit erfolgte, was sehr unwahrscheinlich ist. Namentlich bei den Benzoylderivaten werden Hemmungen anzunehmen sein.

Obwohl die Untersuchungen, über deren Ergebnis eben berichtet ist, bei -20° ausgeführt worden sind, könnte doch der Einwand gemacht werden, es wäre gar nicht ursprünglich Dienol vorhanden gewesen, sondern erst durch Nachenolisation während der Ozonisation gebildet worden. Trotz der geringen Wahrscheinlichkeit solcher Annahme wurden zur Sicherstellung des Ergebnisses deshalb einzelne Diacylmethane bei -70° mit Ozon behandelt. Die Resultate blieben qualitativ die gleichen, wenn auch natürlich die jetzt erhaltenen Kohlendioxydmengen etwas geringer ausfielen. Eine merkbare Nachenolisation bei -70° dürfte wohl ausgeschlossen sein.

Die Existenz von Dienolen kann für Diacylmethane deshalb als bewiesen gelten.

Nachdem durch die bisher mitgeteilten Ergebnisse die prinzipielle Brauchbarkeit der Ozonspaltungsmethode zwecks Konstitutionsbestimmung bei Enolen erwiesen

Digitized by Google

war, wurde das Verfahren zur Entscheidung in speziellen Fällen herangezogen. Diese betrafen die Isomerieverhältnisse bei den Formylphenylessigestern sowie den Diacetbernsteinsäureestern. Die Untersuchung anderer Desmotrop-Isomerien ist noch nicht abgeschlossen.

Was zunächst den

Formylphenylessigester

angeht, so sind für ihn neben der nicht isolierbaren Aldoform, $CHO.CH(C_6H_5).COOC_2H_5$, nach W. Wislicenus[1]) drei Enole anzunehmen, die als α-Ester (Öl) γ-Ester (Schmelzp. >100—110^0) und β-Ester (Schmelzpunkt etwa 70—80^0) unterschieden werden. Von diesen sollen α- und γ-Ester einheitlich gebaute Enole sein, während der β-Ester als ein Gemisch der α- und γ-Form angesehen wird.

A. Michael[2]) behauptet das Vorhandensein eines weiteren, bei etwa 40^0 schmelzenden Enols, das selbständige Existenz besitzen soll. Die β-Form ist seiner Ansicht nach ein Gemisch dieses 40^0-Enols mit dem γ-Ester.

Während W. Wislicenus früher[3]) α- und γ-Ester als Stereoisomere auffaßte, neigt er neuerdings[4]) der Annahme von Strukturisomerie zu:

H.C.OH	HO.C.H	CHO
$C_6H_5.C.COOC_2H_5$	$C_6H_5.C.COOC_2H_5$	$C(C_6H_5)=C(OH)OC_2H_5$
α-Ester	γ-Ester (alte Formulierung)	γ-Ester ($=$ neue Formel)

Zur Begründung dieser neuen Formulierungsweise wurde in erster Linie auf die Verhältnisse bei den isomeren Formyldesoxybenzoinen hingewiesen[5]), deren Enol-

[1]) Letzte Mitteilung diese Annalen **389**, 265 (1912); daselbst auch die frühere Literatur.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 203 (1906); diese Annalen **392**, 235 (1912).

[3]) Diese Annalen **312**, 63f. (1900); daselbst auch Begründung der gewählten Konfiguration.

[4]) Diese Annalen **389**, 270 (1912).

[5]) W. Wislicenus und A. Ruthing, diese Annalen **37** 252 (1911).

Digitized by Google

formen allerdings schon durch ihre Farbunterschiede eine Strukturisomerie wahrscheinlicher machen als eine Stereoisomerie. Weiterhin wurde die schnellere Rötung fuchsinschwefliger Säure durch den γ-Ester als durch den α-Ester als Anzeichen der Aldostruktur gedeutet.[1])

Michael[2]) konstatierte zunächst das Auftreten dreier isomerer Enole (α-, 40°- und γ-Ester) und erörterte im Anschluß daran die Frage, ob zur Erklärung der vorliegenden Isomerie die durch das Vorhandensein einer Doppelbindung geschaffenen Verhältnisse ausreichend sind oder ob nicht eventuell auch verhinderte Drehung zwischen einfach gebundenen Kohlenstoffatomen in Betracht zu ziehen sei.

Durch Enoltitrationen hat K. H. Meyer[3]) festgestellt, daß nur β- und γ-Ester völlig enolisiert sind. Im α-Ester fanden sich 24 Proz. nicht titrierbaren Anteils, d. h. wahrscheinlich Aldoesters. Die α-Form wäre danach also ein allelotropes Gemisch, wie es ihrer Schmelznatur wegen auch von vornherein wahrscheinlich ist.

Weitere Aufklärung verhieß die Spaltung der verschiedenen Ester mittelst Ozons, weil hier keine Umlagerungen zu befürchten sind, wie sie bei anderen Agenzien stattfinden.

Waren das Enol im α-Ester (α-Enol) und das γ-Enol stereoisomere Oxymethylenverbindungen, so waren für beide gleiche Spaltstücke zu erwarten, und zwar Ameisensäure[4]) und Benzoylameisensäureester. Ein im Sinne Wislicenus' strukturisomeres γ-Enol hätte Phenylglyoxal neben Kohlensäure und Alkohol liefern müssen.

Durch Spaltung des β-Esters war zugleich Auskunft

[1]) Diese Annalen **389**, 271, 284 (1912).

[2]) Diese Annalen **391**, 247 (1912).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2863 (1912).

[4]) Außer Ameisensäure konnte auch CO_2 entstehen, falls infolge „Überozonisation" [C. Harries, diese Annalen **343**, 321 (1905)] Perameisensäure gebildet wurde, welche leicht in CO_2 und H_2O zerfällt [J. d'Ans und W. Frey, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1851 (1912)].

Digitized by Google

über den Bau des 40°-Enols von Michael zu erhoffen. Das reine Michaelsche Produkt ist noch nicht untersucht worden.

Alle drei Enolformen von Wislicenus geben die gleichen Spaltstücke: Ameisensäure und Benzoylameisensäureester. Von Phenylglyoxal war keine Spur nachweisbar.

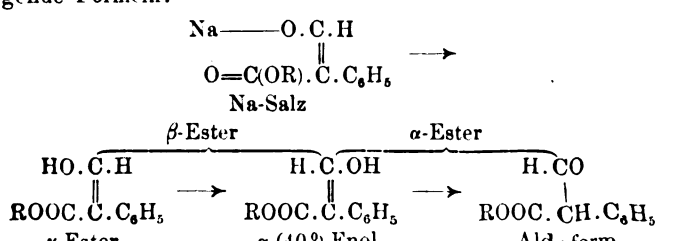
Es sind hiernach also das Enol im α-Ester und das γ-Enol stereoisomere Oxymethylenverbindungen. Welche Konfiguration dem einen und welche dem anderen zuzuschreiben sein wird, kann vorläufig nur vermutet werden.[1]) Das reine α-Enol ist vielleicht identisch mit dem 40°-Ester von Michael, denn der α-Ester ist ja ein Gemisch von α-Enol mit Aldoester. Der sogenannte β-Ester ist ein Gemisch von α- und γ-Enol.

Die von Michael diskutierten Erklärungsmöglichkeiten hinsichtlich der Existenz dreier isomerer Enole sind also durch die Tatsachen unnötig geworden. Es handelt sich um einfache cis-trans-Isomerie, die allerdings durch Auftreten eines allelotropen Gemisches (α-Ester) und einer Molekularverbindung (β-Ester) kompliziert wird.

Der Nachweis der Oxymethylenstruktur des γ-Esters zeigt wiederum, daß eine Enolisation der Carbäthoxyl-

---

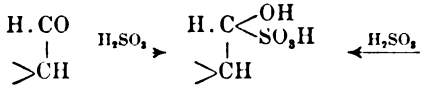
[1]) Vielleicht geben Absorptionsmessungen hierüber Aufschluß. Wahrscheinlich sind im Hinblick auf die Konstitution der Acetessigestersalze [A. Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 3052 (1910)] folgende Formeln:



Es würde dies also gerade eine Umkehrung der von W. Wislicenus, diese Annalen 312, 63f. (1900), diskutierten Konfigurationen sein.

Digitized by Google

gruppe praktisch nicht in Betracht kommt. Was endlich die Reaktion des γ-Esters mit fuchsinschwefliger Säure angeht, so ist sie von dem Vorhandensein einer „Aldo"-gruppe gar nicht abhängig. Denn es kann ebensogut Addition von H_2SO_3 an die Oxymethylenverbindung angenommen werden, was sogar im Hinblick auf das Vorhandensein einer „aktivierten"[1]) Doppelbindung sehr leicht stattfinden wird.

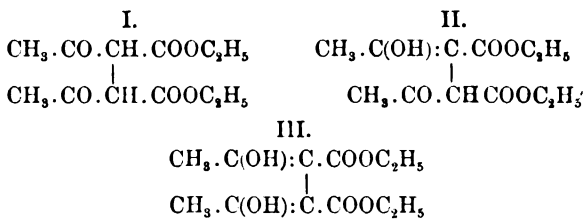


Die gegenüber dem α-Ester größere Reaktionsgeschwindigkeit erklärt sich zwanglos durch eine für die Addition günstigere stereochemische Atomkonfiguration; vielleicht sogar durch den Mangel an wahrem Aldoester, falls dieser langsamer addiert als das Enol selbst.

Erheblich kompliziertere Verhältnisse weist der

Diacetylbernsteinsäureester

auf, dessen Isomere Knorr einem eingehenden Studium unterworfen hat. Sieht man von optisch-aktiven Formen ab, ebenso von einer Enolisation des Carbäthoxyls, so läßt der Ester erwarten: zwei Ketoformen (I), zwei stereoisomere Halbenole (II) und drei stereoisomere Doppelenole (III), insgesamt also sieben inaktive Formen:



In einer ausführlichen Mitteilung hat Knorr fünf dieser Ester beschrieben[2]); später[3]) ist dann andeutungs-

[1]) K. H. Meyer, diese Annalen **398**, 51 (1913).

[2]) Diese Annalen **306**, 332 ff. (1899); frühere Mitteilungen, ebenda **293**, 70 (1896); Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2387 (1897).

[3]) Knorr und Hörlein, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3490 (1904).

Digitized by Google

weise gesagt, daß sieben isomere Diacetbernsteinsäureester aufgefunden worden seien. Leider ist die in Aussicht gestellte[1]) ausführliche Publikation hierüber noch nicht erschienen.

Unter den von Knorr beschriebenen Estern sind sämtliche Typen vertreten, und zwar zwei Ketoester (β-Ester, Schmelzp. 89—90°; γ-Ester, Schmelzp. 68°), zwei Doppelenole (α_1-Ester, flüssig; α_2-Ester, Schmelzp. 20—22°) und ein Halbenol (α_3-Ester, Schmelzp. 31—32°).

Für die Ozonspaltung interessierten natürlich in erster Linie die α-Ester.

Was die α_1-Form angeht, so sind darunter Öle verstanden, welche in Kältemischung nicht erstarrten[2]) und deren Einheitlichkeit nicht ganz sicher feststand. Ihre Gewinnung war auf verschiedene Weise möglich. So durch Schmelzen[3]) von β-Ester, also gewöhnlichem Diacetbernsteinsäureester. Durch die Verflüssigung wird eine Isomerisation bewirkt, die zu einem Gleichgewicht zwischen β-, α_3-, und α_1-Ester führt. Die beiden ersteren lassen sich aus der Schmelze durch Ausfrieren entfernen. Sodann[4]) ist α_1-Ester aus der Dinatriumverbindung des Diacetbernsteinsäureesters erhältlich. Man löst zu diesem Zweck das Salz in Wasser und trägt diese Lösung in kalte verdünnte Schwefelsäure ein. Der Ester scheidet sich dabei ab und wird sofort mit Äther aufgenommen, nach dessen Abdunsten er als fast farbloses Öl hinterbleibt. Später ist der auf solche Weise gewonnene Ester als α_4-Ester bezeichnet worden.[5]) Die Darstellbarkeit aus dem Dinatriumsalz wurde als Hinweis auf die Doppelenolnatur des α_1-(α_4-)Esters angesehen.[6])

Der α_2-Ester entsteht[7]) aus β-Ester beim Erhitzen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. a. a. O., ferner **44**, 2776 (1911).
[2]) Diese Annalen **306**, 370 (1899).
[3]) a. a. O. S. 364, 366.
[4]) a. a. O. S. 362f.
[5]) Knorr und Hörlein, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3492 (1904).
[6]) Diese Annalen **306**, 373 (1890).
[7]) a. a. O. S. 367—369.

Digitized by Google

mit Äther auf 100—120° neben α_1- und α_3-Ester. Er wurde als Doppelenol angesehen, weil er ein Natriumsalz liefert, das von dem aus β-Ester erhältlichen verschieden ist und bei seiner Zerlegung den α_2-Ester regeneriert.[1])

Der α_3-Ester, welcher, wie oben angedeutet, beim Schmelzen von β-Ester bzw. beim Erhitzen desselben mit Äther neben α_1-Öl entsteht, sollte ein Halbenol sein, weil er durch Sodalösung leicht zu γ-Ester ketisiert wird.[2]) Auffälligerweise gibt dieser α_3-Ester keine Färbung mit Eisenchlorid.[3])

Die Spaltung mittelst Ozons mußte über die Natur dieser α-Produkte leicht Aufschluß geben. Für ein Doppelenol (Formel III auf S. 310) waren als Spaltstücke Essigsäure und Diketobernsteinsäureester zu erwarten. Halbenol (Formel II auf S. 310) hingegen mußte liefern: Essigsäure neben Oxalacetessigester.

Die Untersuchung des als Halbenol angesprochenen α_3-Esters zeigte, daß diese Substanz durch Ozon nicht angegriffen wird. Da im vorliegenden Fall von einer Hinderung wie beim Dibenzoylmethan (vgl. S. 304 und 323) absolut nicht die Rede sein kann, so ist aus dem Ausfall des Versuches unbedingt auf die Ketonnatur des Stoffes zu schließen. Das Fehlen einer Färbung durch Eisenchlorid erfährt damit eine einfache Deutung. Bemerkt sei, daß der α_3-Ester auch keine Spur Brom addiert, also nach dieser Richtung hin ebenfalls das Verhalten eines Ketons zeigt.

Der α_2-Ester ist nicht untersucht worden, wohl aber der nach den beiden angedeuteten Methoden gewonnene α_1-Ester. Was den α_1-Ester aus dem Schmelzfluß betraf, so erwies er sich als ein Gemisch von Keton (α_3-Ester?) mit Halbenol. Doppelenol war in nachweisbarer Menge nicht vorhanden. Noch überraschender war die Feststellung, daß im α_1-Ester aus dem Dinatriumsalz (so-

[1]) a. a. O. S. 375; Nachprüfung ist angekündigt.

[2]) a. a. O. S. 375.

[3]) a. a. O. S. 376.

Digitized by Google

genanntem α_4-Ester) ebenfalls ein Gemisch von Keton und Halbenol vorliegt, dem keine nachweisbare Menge Doppelenol beigemischt ist.

Enoltitrationen nach K. H. Meyer ergaben für den Ester aus Schmelzfluß etwa 8 Proz., für den Ester aus Dinatriumsalz etwa 25 Proz. Halbenol. Da sich aber weitergehende Ozonisation feststellen ließ, andererseits weder α_3- noch auch β-Ester — selbst nicht in Gegenwart von Essigsäure — von Ozon angegriffen werden, so dürfte in den beiden α_1-Estern noch ein weiterer Stoff vorhanden sein. Dieser würde eine zwar von Ozon angreifbare, gegen Brom aber indifferente Doppelbindung besitzen und hinsichtlich seiner Konstitution dem Halbenol nahe stehen. Über die Natur eines solchen Stoffes bestehen Vermutungen, die aber erst mitgeteilt werden sollen, wenn weitere Publikationen Knorrs erfolgt sein werden.

Nach Abschluß der Versuche über die Diacetbernsteinsäureester wurde aus neueren, noch nicht anderweitig mitgeteilten Dissertationen[1]) der Knorrschen Schule entnommen, daß Knorr seinen Standpunkt hinsichtlich der Natur des α_3- und des α_1-Esters aus Schmelze inzwischen geändert zu haben scheint. Der α_3-Ester ist als Keton erkannt, der γ-Ester als Gemisch von α_3- und β-Ester. Im α_1-Ester aus Schmelze soll kein Doppelenol vorhanden sein. Was endlich den Ester aus dem Dinatriumsalz angeht, so soll er fast nur Halbenol darstellen, wenn die *wäßrige* Lösung des Salzes in Schwefelsäure eingetragen wird. Die Ergebnisse der Ozonspaltungsmethode decken sich hiernach also wohl im wesentlichen mit den neueren Ansichten Knorrs.

Die Resultate, welche die Spaltung der Enole mittelst Ozons bereits bis jetzt zu gewinnen erlaubt hat, dürften

[1]) Zur Einsicht standen die Dissertationen Hörlein (1905) Hager (1910) und Aitken (1911) zur Verfügung.

Digitized by Google

die Brauchbarkeit des Verfahrens auch in schwierigeren Fällen dargetan haben. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

I. Feststellung der Spaltstücke enolisierter Acylmethane, außer Kohlensäure.

Die sorgfältig gereinigte Substanz (1—2 g) wurde in absolutem Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff (15 bis 20 ccm) gelöst, die Lösung auf -20^0 abgekühlt und dann, unter Innehaltung dieser Temperatur, so lange unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß mit Ozon behandelt, als dieses überhaupt aufgenommen wurde. Hierzu waren bei den angegebenen Mengen 2—3 Stunden meist ausreichend. Das zur Verfügung stehende Ozon war solches von 6—8 Proz.[1]), wenn der Gasstrom eine Geschwindigkeit von 1,3 Liter pro 1 Stunde hatte. Schnellere Durchströmung setzte die Ausbeute an Ozon herab; außerdem fand dann auch nicht völlige Ausnutzung des Ozons statt, so daß die Umsetzung zwischen dem Enol und dem Ozon nicht wesentlich beschleunigt wurde.

Nach beendeter Ozonanlagerung wurde das Lösungsmittel durch einen trocknen Luftstrom bei 0^0 entfernt. Das meist als zähflüssiges, stechend riechendes Öl zurückbleibende Ozonid wurde dann mit etwa 100 ccm Wasser von Zimmertemperatur übergossen, wobei ziemlich schnelle, aber niemals stürmische Zersetzung eintrat. Nach 1 bis 2 Stunden war diese meist so gut wie beendet, doch wurde der Sicherheit halber stets über Nacht stehen gelassen, ehe Feststellung der Spaltprodukte erfolgte. Erwärmung zwecks Beschleunigung der Ozonidzersetzung wurde in allen Fällen vermieden.

[1]) Bezogen auf ungewaschenes Ozon; bei dem langsamen Gasstrom minderte Waschen die Ausbeute sehr erheblich. Eventuell vorhanden gewesenes Oxozon dürfte außerdem kaum störend gewirkt haben [C. Harries, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 939 (1912)]. Die Ausbeute an Ozon war anfangs wesentlich geringer [vgl. C. Harries, diese Annalen **374**, 312 (1910)].

Digitized by Google

1. *Malonester.*

Malonester erwies sich als durchaus beständig gegen Ozon. Der als Spaltstück zu erwartende Glyoxylsäureester, $CHO.COOC_2H_5$, war selbst in Spuren nicht nachweisbar. Ebensowenig ließ sich Kohlensäure feststellen (vgl. S. 332). Der Befund spricht in Übereinstimmung mit den Titrationsergebnissen von K. H. Meyer für die Formel $CH_2(COOC_2H_5)_2$.

2. *Acetessigester.*[1])

Acetessigester (1 g) ging selbst beim vielstündigen Behandeln mit Ozon, dessen Geruch bereits nach ganz kurzer Zeit sehr intensiv auftrat, nur zu einem sehr geringen Teil in ein Ozonid über. Fast aller Ester konnte unverändert zurückgewonnen werden. Als Lösungsmittel war Chloroform verwendet, in welchem der Acetessigester zu etwa 8 Proz. enolisiert ist.[2]) Es ergibt sich also, daß Ozon keine katalytische Wirkung auf die Enolisation ausübt und sich zudem nur mit dem Enol umsetzt.

Bei der Zerlegung des Acetessigesterozonids resultierte eine Lösung mit stark reduzierenden Eigenschaften und von saurer Reaktion (Essigsäure). Phenylhydrazinacetat erzeugte eine in farblosen glänzenden Blättchen erscheinende Substanz, deren Schmelzpunkt *sofort* bei 128° lag und durch Umkrystallisation aus Alkohol keine Änderung erfuhr. Mit konz. Schwefelsäure und einem Tropfen Eisenchloridlösung trat Violettrotfärbung auf. Es handelte sich also offenbar um das Phenylhydrazon des Glyoxylsäureesters, $C_6H_5NH.N:CH.COOC_2H_5$, für welches der Schmelzp. 129° und die gleiche Farbreaktion angegeben werden.[3]) Hiernach enolisiert der Acetessigester also lediglich gemäß $CH_3C(OH)=CH.COOC_2H_5$.

[1]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1108 (1913).

[2]) K. H. Meyer, diese Annalen **380**, 226 (1911).

[3]) A. Reissert, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1232 (1895); v. Pechmann, ebenda **29**, 2163 (1896), gibt als Schmelzp. 130—131° an.

Digitized by Google

Fände nebenher Enolisation des Carbäthoxyls statt, entsprechend $CH_3CO.CH=C(OH)OC_2H_5$ [1]), dann hätten Methylglyoxal, Kohlendioxyd und Alkohol auftreten müssen. Das Osazon des ersteren würde sich dem Phenylhydrazon des Glyoxylsäureesters beigemengt haben, was dessen Schmelzpunkt mindestens unscharf gemacht hätte. Dies war aber nicht der Fall. Außerdem liefert Acetessigesterozonid kein Kohlendioxyd (vgl. S. 332).

3. *Oxalessigester.*

Oxalessigester ist eine weitgehend [2]) enolisierte Substanz, die sich leicht restlos in ein Ozonid überführen ließ, das durch Wasser völlig zersetzt wurde. Die resultierende Lösung reagierte sauer und enthielt sehr viel Oxalsäure. Daneben fand sich eine Substanz von Aldehydcharakter: Glyoxylsäureester, $CHO.COOC_2H_5$. Mit Phenylhydrazinacetat entstanden die farblosen glänzenden Blättchen des (indes erst nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisieren) bei 128° schmelzenden Phenylhydrazons, die in Mischung mit dem Präparat aus Acetessigester keine Depression gaben und auch die dort beschriebene Farbreaktion zeigten.

Weiterhin gelang der Nachweis geringer Mengen Kohlensäure (vgl. S. 332).

Demnach ist Oxalessigester sehr weitgehend gemäß I und untergeordnet auch nach II enolisiert. Dienol dürfte nicht vorhanden sein.

I. $C_2H_5OOC.C(OH)=CH.COOC_2H_5$,

II. $C_2H_5OOC.CO.CH=C(OH)OC_2H_5$.

Der benutzte Oxalessigester war aus einem frischen

---

[1]) J. Bielecki und V. Henri, Compt. rend. 158, 866 (1914), befürworten eine solche Enolisation auf Grund von Absorptionsmessungen. Ihrer Ansicht können wir nicht beistimmen.

[2]) K. H. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2860 (1912), fand 80—88 Proz. Enol (± 10 Proz.). A. Michael, ebenda 39, 207 (1906), schreibt dem Ester Ketonnatur zu. Absorptionsmessungen von A. Hantzsch und Meinke (dessen Dissertation, Leipzig 1914, S. 16—22) beweisen weitgehende Enolisation.

Digitized by Google

Kahlbaumschen Ester zwischen 128—129° bei 20 mm herausfraktioniert. Bei −15° ergab die indirekte Enoltitration dieses Präparates 91,9 Proz. Enol, bei 0° erheblich über 100 Proz.[1]) Es kann deshalb nicht überraschen, daß der Ester völlig in ein Ozonid überging.

4. *Benzoylessigester.*

Im Benzoylessigester sind nach K. H. Meyer 29,2 Proz. Enol enthalten.[2]) Damit steht im Einklang, daß auch bei sehr langer Ozoneinwirkung nur ein Teil des Esters in ein Ozonid übergeführt wird. Als Spaltprodukte wurden Benzoesäure (direkter Schmelzp. 122°) und Glyoxylsäureester nachgewiesen. Das bei 128° schmelzende Phenylhydrazon des letzteren war infolge der Beimengung von Umsetzungsprodukten des Benzoylessigesters mit Phenylhydrazin erst durch mehrmaliges Umkrystallisieren auf den richtigen Schmelzpunkt zu bringen. Mit den Vergleichspräparaten aus Acetessigester und Oxalessigester gab es keine Schmelzpunktsdepression. Für Enolisation des Carbäthoxyls hat sich kein Anhalt finden lassen (vgl. S. 332). Der Ester enolisiert demnach lediglich gemäß $C_6H_5C(OH)=CH.COOC_2H_5$.

5. *Acetylaceton.*

Acetylaceton ließ sich leicht, wenn auch nicht vollständig ozonisieren.[3]) Bei der Spaltung des Ozonids entstand das erwartete Methylglyoxal, dessen Osazon bei 146° schmolz[4]) und die von Japp und Klingemann er-

---

[1]) Das Bromketon $C_2H_5OOC.CO.CHBr.COOC_2H_5$ scheint bei 0° schon sehr schnell zu enolisieren, was die Bestimmung des Enolgehaltes bei dieser Temperatur unsicher macht.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2856 (1912).

[3]) Es ist zu etwa 76—77 Proz. enolisiert, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2857 (1912).

[4]) F. Japp und F. Klingemann, Ber. d. d. chem. Ges. 20, 3399 (1887); v. Pechmann, ebenda 20, 2543 (1887), gibt Schmelzpunkt 145° an; vgl. auch C. Harries und Türk, ebenda 38, 1632 (1905).

Digitized by Google

wähnten Farbreaktionen mit konz. Schwefelsäure (olivgrüne Färbung, die in schieferblau umschlägt) zeigte. Daß neben dem Halbenol auch etwas Dienol vorhanden ist, ergab sich aus dem Auftreten von Kohlendioxyd als Spaltprodukt (vgl. S. 332).

6. *Benzoylaceton.*[1])

Das quantitativ entstehende Benzoylacetonozonid lieferte bei seiner Zersetzung sofort richtig schmelzende Benzoesäure (Schmelzp. 122°), außerdem Methylglyoxal, dessen Osazon direkt bei 135—140° schmolz. Ein- bis zweimaliges Umkrystallisieren brachte den Schmelzpunkt auf 146°. Mischung mit dem Präparat aus Acetylaceton gab keine Depression.

Eine quantitative Bestimmung der Benzoesäure ergab 97,5 Proz. der Theorie. Die fehlenden 2,5 Proz. konnten ebensogut Versuchsfehler bedeuten, wie eine geringe Enolisation der Acetylgruppe anzeigen. Für letztere Auffassung sprach der anfangs zu niedrig ausfallende Schmelzpunkt des Methylglyoxalosazons, der durch eine Beimengung von Phenylglyoxalosazon veranlaßt sein konnte. Außerdem ließ sich Dienol nachweisen (vgl. S. 333 ff.). Deshalb ist für Benzoylaceton in Lösung zwar vorwiegende Enolisation gemäß der Formel $C_6H_5C(OH)=CHCOCH_3$ anzunehmen[2]); beigemischt sind

[1]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1107 (1913).

[2]) Die Alkalispaltung des Benzoylacetons sollte hiernach wesentlich Benzoesäure und Aceton liefern, während bekanntlich Essigsäure und Acetophenon gebildet werden, d. h. die Spaltstücke des nur in untergeordnetem Maße anwesenden Enols [E. Fischer und Kuzel, Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2240 (1883)]. Entweder ist deshalb die aktivierte Doppelbindung des β-Oxybenzalacetons, C_6H_5. $C(OH)=CHCOCH_3$, weniger reaktionsfähig als die des β-Oxyäthylidenacetophenons, $CH_3C(OH)=CHCOC_6H_5$. Oder das Natrium-Benzoylaceton hat letztere Struktur; hierfür spricht der Umstand, daß das Salz durch Kombination von Acetophenon mit Essigester (in Gegenwart von Natrium) leicht, durch Umsetzung von Benzoesäureester mit Aceton indes nur schwierig und in unbefriedigender Ausbeute erhalten wird [vgl. L. Claisen, diese Annalen **277**, 205 Anm. (1893)].

Digitized by Google

aber das andere Halbenol und das Dienol. Krystallisiertes Benzoylaceton wird wahrscheinlich lediglich Oxybenzalstruktur besitzen.

Der Verlauf der Ozonspaltung beim Benzoylaceton ist von einiger Wichtigkeit. Das Ausbleiben einer umlagernden Wirkung durch das Ozon ergibt sich ja bereits aus der Indifferenz enolisierbarer Ketone gegen dieses Reagens. Es zeigt sich jetzt aber auch, daß lediglich vorhandene Enole angegriffen werden. Aus der großen Indifferenz von Dibenzoylmethan gegenüber Ozon (vgl. S. 304 u. 323) folgt, daß die Gruppierung $C_6H_5C(OH)=C=$ unter Umständen der Ozonanlagerung Widerstand entgegensetzt. Man kann deshalb annehmen, daß an sich die Gruppierung $CH_3C(OH)=C=$ dem Ozon mehr zusagen würde. Deshalb dürfte die Ozonspaltung des Benzoylacetons wahrscheinlich gemäß $C_6H_5COCH=C(OH)CH_3$ verlaufen, falls Ozon — ähnlich wie Alkali — imstande wäre, ein Enol zu isomerisieren, also z. B.:

$$C_6H_5C(OH)=CHCOCH_3 \longrightarrow C_6H_5COCH=C(OH)CH_3.$$

Der tatsächliche Verlauf der Spaltung widerspricht dem aber und der umgekehrte Isomerisierungsvorgang ist wohl völlig außer Betracht zu lassen. Man darf deshalb schließen, daß Ozon — geeignete Bedingungen vorausgesetzt — lediglich mit vorhandenen Komplexen reagiert und keine Nachbildung anderer veranlaßt, selbst wenn diese für eine Anlagerung an sich geeigneter wären.

7. *Oxalaceton.*[1])

Bei der Spaltung von Oxalaceton resultierten 93,5 Proz. der theoretisch möglichen Menge Oxalsäure. Daraus ergibt sich, daß bei diesem Stoff die Enolisation hauptsächlich gemäß $CH_3COCH=C(OH)COOC_2H_5$ erfolgt; nebenher aber findet auch Bildung des anderen Halbenols $CH_3C(OH)=CHCOCOOC_2H_5$ statt. Die Spaltstücke dieses Enols, Essigsäure und Glyoxylameisensäureester,

[1]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1107 (1913).

Digitized by Google

$CHOCOCOOC_2H_5$, ließen sich zwar nicht direkt fassen. Dazu waren die verarbeiteten Mengen an Ozonid zu gering. Die fehlenden 6,5 Proz. Oxalsäure sind indes nicht auf einen Versuchsfehler zurückzuführen, denn es war nicht möglich, das Methylglyoxal, das zur Oxalsäure gehörige Spaltstück, in richtig schmelzendes Osazon überzuführen. Trotz mehrfachen Umkrystallisierens stieg der Schmelzpunkt nicht über 135°; dabei bewiesen Farbreaktion und Ausbleiben einer Schmelzdepression in Mischung mit reinem Methylglyoxalosazon, daß es sich wesentlich um dieses handeln mußte. Der die Erniedrigung des Schmelzpunktes verursachende Begleiter kann nur das Osazon des Glyoxylameisensäureesters sein. Neben den beiden Halbenolen bildet Oxalaceton auch sicher größere Mengen Dienol. Außer durch Auftreten reichlicher Mengen Kohlensäure bei der Ozonspaltung (vgl. S. 333 ff.) läßt sich das aus Ergebnissen der Titration nach K. H. Meyer folgern. Bei Anwendung der indirekten Methode wurde gefunden:

bei 0°:	0,1965 g Subst.	42,7 ccm $^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	entspr.	171,7	Proz. Enol[1])
	0,1978 g	„ 40,0 „	„	„	159,7	„ „
bei −15°:	0,2168 g	„ 38,5 „	„	„	140,3	„ „
	0,1940 g	„ 36,0 „	„	„	146,6	„ „
	0,1915 g	„ 33,0 „	„	„	136,1	„ „

Das Oxalaceton ist also in Lösung als ein Gemisch von Enolen anzusehen.[2]) Welche Struktur dem krystallisierten Produkt zukommen mag (Schmelzp. 18°), ist nicht sicher anzugeben.

8. Oxalacetophenon.

Das Oxalacetophenon ließ sich, wie einleitend angegeben (vgl. S. 304), nur partiell in Ozonid überführen, ob-

[1]) Die bei 0° gefundenen Werte dürften zu hoch sein; vgl. S. 317 Anm. 1.

[2]) Die Ergebnisse physikalischer Untersuchungen sprechen für hohen Dienolgehalt; Drude, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 955 (1897); Brühl, Journ. prakt. Chem. **50**, 203 (1892); W. H. Perkin, Journ. chem. Soc. **61**, 821 (1892).

Digitized by Google

wohl es mindestens[1]) 100% Enol enthält. Bei Anwendung der indirekten Methode von K. H Meyer wurde gefunden:

bei −15°:	0,1920 g Subst.	17,6 ccm $^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$	entspr.	100,8 Proz.	Enol.
	0,1555 g „	14,0 ccm „	„	99,1 „	„
bei − 0°:	0,1190 g „	11,5 ccm „	„	106,3 „	„
	0,1846 g „	18,4 ccm „	„	109,6 „	„
	0,1195 g „	11,5 ccm „	„	105,9 „	„
	0,1408 g „	14,0 ccm „	„	109,3 „	„

Zur Ozonisation von 2 g wurde $2^1/_2$ Stunden lang mit Ozon behandelt; dabei war bereits nach wenigen Minuten reichlicher Ozonüberschuß vorhanden. Das Ozonid war gelb. Bei seiner Zersetzung wurde ein Öl erhalten, das durch Erwärmen mit Wasser von löslichen Bestandteilen befreit wurde. Nach dieser Behandlung erstarrte es beim Abkühlen und ließ sich als unverändertes Oxalacetophenon erkennen (dir. Schmelzp. 40°). Die wäßrige Lösung gab beim Abkühlen Benzoesäure (Schmelzp. 122°): außerdem enthielt sie Oxalsäure in reichlicher Menge. Sie zeigte ferner Aldehydreaktionen. So reduzierte sie ammoniakalische Silberlösung kalt und rötete fuchsinschweflige Säure. Hingegen wurde Fehlingsche Lösung auch in der Hitze nicht reduziert, was andere Aldehyde als die erwarteten: Glyoxylameisensäureester und Phenylglyoxal ausschloß.

Zum Nachweis dieser beiden wurde mit alkoholischem Phenylhydrazin unter starker Abkühlung gefällt. Dabei schieden sich silberglänzende Blättchen ab, die nach Zusatz von Essigsäure abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wurden. Schließlich wurden sie noch mit Ligroin ausgekocht und dann aus sehr viel heißem Alkohol umkrystallisiert. Das erhaltene Produkt schmolz beim

---

[1]) Oxalacetophenon ist auf Grund seines physikalischen Verhaltens weitgehend enolisiert, vielleicht Dienol: W. H. Perkin, Journ. chem. Soc. **61**, 833 (1892); Drude, Ber. d. d. chem. Ges. 30, 595 (1897).

Digitized by Google

langsamen Erhitzen bei 175°, schnell erhitzt über 200° und gab die Osotetrazonreaktion von v. Pechmann.[1]) Es war das Osazon des Glyoxylameisensäureesters, $C_6H_5NH.N:CH.C(:NNHC_6H_5).COOC_2H_5$[2]):

0,1150 g gaben 18,1 ccm Stickgas bei 16° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{18}O_2N_4$	Gef.
N	18,07	18,19

Das alkoholische essigsaure Filtrat und die alkoholische Mischflüssigkeit wurden vereinigt und mit viel Wasser versetzt. Dabei schied sich eine gelbe Substanz ab, die mehrmals aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert wurde und dann bei 150—151° schmolz. Sie stellte hellbraune, verfilzte Nädelchen dar und war das Osazon des Phenylglyoxals.[3])

Damit sind also die Spaltstücke der beiden Halbenole des Oxalacetophenons nachgewiesen. Ob diese Halbenole aber wirklich in der Lösung vorhanden sind oder ob die betreffenden Spaltstücke einer halbseitigen Anlagerung von Ozon an dienolisiertes Oxalacetophenon ihre Entstehung verdanken, kann nicht gesagt werden. Das letztere ist wahrscheinlicher, denn die Spaltprodukte der beiden Halbenole werden in etwa gleichen Mengen gebildet, was gegen das Vorliegen eines bestimmten Halbenols spricht. Außerdem resultieren bei der Spaltung ja auch beträchtliche Mengen Kohlensäure (vgl. S. 333 f.).

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 2752 (1888).

[2]) W. Will, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 3833 (1891), gibt Schmelzp. 222—223° an. A. Michael, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2103 (1905), fand Schmelzp. 215—217° (ohne vorheriges Erweichen). Es ist möglich, daß unser Produkt nicht ganz rein war, da es seiner geringen Menge wegen nicht bis zur Konstanz des Schmelzpunktes umkrystallisiert werden konnte.

[3]) E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 822 (1887), und H. Laubmann, diese Annalen **243**, 247 (1888), fanden Schmelzp. 152°; G. Bender, Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 2496 (1888), gab Schmelzp. 148°, v. Pechmann, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 2558 (1889), Schmelzpunkt 151—152° an.

Digitized by Google

9. Dibenzoylmethan.

Eine Ozonanlagerung an Dibenzoylmethan gelang selbst bei 0° in mehrstündiger Reaktion nur so unvollkommen, daß von den Spaltstücken eines Halbenols die Benzoesäure gar nicht und Phenylglyoxal lediglich durch schwache Rötung fuchsinschwefliger Säure nachzuweisen waren.

Enoltitrationen nach K. H. Meyer (direkte und indirekte Methode) geben bei 0°: 100,3—102,9 Proz., bei + 15°: 100,9 Proz. Enol. Diese Zahlen weichen von denen, welche Meyer[1]) selbst mitgeteilt hat (102—96 Proz. bei 0°; 97,5 Proz. bei + 18°) nicht ab. Jedenfalls ist an der Enolnatur des Dibenzoylmethans ein Zweifel unmöglich.[2])

10. Benzoylacetessigester.

Das gelbe Ozonid[3]) des Benzoylacetessigesters lieferte bei seiner Zersetzung reichliche Mengen analysenreiner Benzoesäure (Schmelzp. 122°), außerdem Diketobuttersäureester[4]), der in Form seines bei 168° schmelzenden Osazons (v. Pechmannsche Osotetrazonprobe positiv) und des bei 102—103° schmelzenden Phenylhydrazons[5]) nachweisbar war. Der Ester ist deshalb vorwiegend[6]) gemäß I (s. u.) enolisiert. Für Vorhandensein des Enols II haben sich experimentelle Anhaltspunkte nicht finden lassen; es ist dessen Anwesenheit aber keinesfalls ausgeschlossen;

---

[1]) Diese Annalen **380**, 242 (1911); Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2859 (1912); **47**, 830 (1914).

[2]) Dibenzoylmethan absorbiert nach Drude „sehr stark"; Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 958 (1897).

[3]) Die Färbung dürfte von etwas Diketobuttersäureester herrühren.

[4]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1109 (1913).

[5]) Bouveault und Wahl, Compt. rend. **138**, 1222 (1904); Zentralbl. **1904** II, 27.

[6]) K. H. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2855 (1912) fand 74 Proz. Enol bei wenig scharfem Titerumschlag (direkte Methode).

Digitized by Google

I. $C_6H_5(OH)=C<^{COCH_3}_{COOC_2H_5}$ II. $CH_3C(OH)=C<^{COC_6H_5}_{COOC_2H_5}$

nur macht die exakte Feststellung geringer Mengen Essigsäure Schwierigkeiten; für den neben Essigsäure zu erwartenden Benzoylglyoxylsäureester, $C_6H_5COCOCOOC_2H_5$, gilt — namentlich im Hinblick auf die gleichzeitige Anwesenheit des Diketobuttersäureesters — ähnliches erst recht.

11. Dibenzoylacetylmethan.

Das reine, bei 80—85° schmelzende[1]) Enol lieferte eine orangefarbene Ozonidlösung, die ein gelbes[2]) Ozonid hinterließ. Zusatz von Wasser bewirkte schnelle Entfärbung und allmähliche Zersetzung. Hierbei wurde ein bald erstarrendes Öl erhalten; der abgesaugte feste Anteil ließ sich durch Natriumbicarbonat in etwas unverändertes Ausgangsenol, Benzoesäure (Schmelzp. 122°) und das bei 55—60° schmelzende Hydrat des Methylphenyltriketons[3]), $C_6H_5COCOCOCH_3$, trennen. Letztere Substanz fand sich auch in der wäßrigen Lösung vor. Diese wurde geteilt und zur einen Hälfte mit Alkohol, Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat kalt versetzt: Hierbei schied sich das Semicarbazon des Methylphenyltriketons ab, welches nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 190° schmolz.[4]) Die andere Hälfte der Lösung wurde mit alkoholischem Phenylhydrazin versetzt. Nach einiger Zeit wurde Essigsäure zugegeben und mit Wasser gefällt. Der entstehende gelbrote, sandige Niederschlag zeigte nach dem Abpressen, Auskochen mit etwas Ligroin und Umkrystallisieren aus verdünntem Methyl-

[1]) Der Schmelzpunkt ist von der Art des Erhitzens abhängig; vgl. L. Claisen, diese Annalen 277, 191 (1893); 291, 74 (1896).

[2]) Die Gelbfärbung ist wohl auf geringe Mengen freigewordenen Triketons zurückzuführen.

[3]) F. Sachs u. A. Röhmer, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3316 (1902), gaben 54—58° an.

[4]) a. a. O. S. 3317.

Digitized by Google

alkohol den Schmelzp. 165°. Er dürfte das Phenylhydrazon des Phenylmethyltriketons darstellen, für welches F. Sachs und A. Röhmer[1]) den Schmelzpunkt 167° angeben.

Diphenyltriketon und Essigsäure ließen sich zwar nicht nachweisen, was aber nicht ausschließt, daß sich in Lösung dem Hauptenol I doch etwas Enol II[2]) beimischen mag:

I. $C_6H_5C(OH)=C\begin{matrix}COC_6H_5\\COCH_3\end{matrix}$ II. $CH_3C(OH)=C\begin{matrix}COC_6H_5\\COC_6H_5\end{matrix}$

Die Ketoform des Dibenzoylacetylmethans (Schmelzpunkt 108—110°, keine Färbung mit Eisenchlorid) wurde von Ozon selbst bei mehrstündiger Einwirkung nicht angegriffen.

12. Diacetylbenzoylmethan.[3])

Das nur als Enol bekannte Diacetylbenzoylmethan (Schmelzp. 34°) lieferte ebenfalls eine orangefarbene Ozonidlösung, aus der ein gelbes Öl isoliert wurde, daß sich beim Stehen mit Wasser allmählich farblos löste. Aus dieser Lösung schieden sich Krystalle von Benzoesäure ab, die aber — im Gegensatz zu anderen Beobachtungen ähnlicher Art — nicht gleich den richtigen Schmelzpunkt 122° aufwiesen, sondern schon bei 119° schmolzen, also einen Begleiter enthielten. Da die Lösung der Benzoesäure in Wasser mit Phenylhydrazinacetat eine wenn auch nur geringe Trübung gab, dürfte eine Bei-

[1]) a. a. O. S. 3316.

[2]) Nach L. Claisen, diese Annalen **291**, 109 (1896), liefert Acetyldibenzoylmethan nur ein Benzoat, während Benzoyldiacetylmethan deren zwei bildet, welche sehr wahrscheinlich stereoisomer sind. Diese Erscheinung ist am besten dadurch zu erklären, daß die eingeführte Benzoylgruppe durch enolisiertes Acetyl fixiert worden ist. Da die Benzoylierung in Gegenwart von Basen vorgenommen wird, läßt dies, ähnlich wie für Benzoylaceton angedeutet (vgl. S. 318, Anm. 2), auf verschiedene Struktur von freiem Enol und Enolat schließen.

[3]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1109 (1913).

Digitized by Google

mischung von Phenylmethyltriketonhydrat wahrscheinlich sein. Denn dieses ist in kaltem Wasser schwer löslich.

Neben der Benzoesäure war in reichlicher Menge Triketopentan entstanden, dessen Hydrat sich im Wasser gelöst hatte[1]). Denn die Lösung zeigte alle Reaktionen eines Triketons, insbesondere reduzierte sie Kupferacetat kalt und Kupfersulfat beim Erwärmen. Außerdem ließ sich aus ihr das Triketopentanbisphenylhydrazon abscheiden, das zinnoberrote Krystalle vom Schmelzp. 155° [F. Sachs und Barschall geben 156° an[2])] bildete.

Diacetylbenzoylmethan enolisiert also vorwiegend nach I und vielleicht untergeordnet auch nach II:

I. $C_6H_5C(OH)=C<^{COCH_3}_{COCH_3}$ II. $CH_3C(OH)=C<^{COC_6H_5}_{COCH_3}$.

II. Nachweis von Kohlendioxyd als Spaltprodukt von Enolozoniden.

Der exakte Nachweis von Kohlensäure unter den Spaltprodukten eines Enolozonids war nicht ganz leicht zu erbringen, weil es sich dabei um nur geringe Mengen handelte, welche durch verschiedene Umstände ebensogut verdeckt wie auch vorgetäuscht werden konnten.

Da an eine volumetrische Bestimmung des eventuell gebildeten Kohlendioxyds nicht zu denken war, blieb nur übrig, es durch Wägung zu ermitteln.

Als Absorptionsmittel war nur ein solches brauchbar, das mit Ozon nicht schon selbst Zunahme erfuhr. Natronkalk oder ein ähnlicher fester Stoff[3]) kam deshalb nicht in Betracht; als geeignet erwies sich aber Kalilauge von 30—40 Proz., die zwar Ozon absorbiert[4]), aber

[1]) F. Sachs und H. Barschall, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3052 (1901).

[2]) a. a. O. S. 3053.

[3]) A. Baeyer und V. Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3038 1902). W. Manchot und W. Kampschulte, ebenda **40**, 4984 (1907). W. Traube, ebenda **45**, 2201 (1912).

[4]) Vgl. A. Baeyer und V. Villiger, a. a. O.

Digitized by Google

beim Durchleiten eines Gasstroms wieder abgibt; hierbei tritt eine Gewichtszunahme nicht ein (s. u.). Da der auf Kohlensäure zu prüfende Gasstrom Dämpfe des Lösungsmittels mit sich führte, mußte dieses so gewählt werden, daß es nicht nur gegen Ozon, sondern auch gegen Kalilauge von 30—40 Proz. beständig war. Als brauchbar erwies sich sorgfältig gereinigter Tetrachlorkohlenstoff.[1])

Eine weitere Schwierigkeit bot die Zersetzung der Ozonide. Bei ihrem Zerfall entsteht Wasserstoffsuperoxyd; dieses konnte auf gleichzeitig gebildete Aldehyde empfindlicher Art, insbesondere Methylglyoxal, oxydierend wirken, was eventuell Kohlensäureentwicklung veranlassen mochte. Sodann war mit der Flüchtigkeit[2]) der Spaltprodukte zu rechnen. Diesen Übelständen wurde dadurch begegnet, daß nicht mit Wasser, sondern mit Bisulfitlösung zersetzt wurde. Auf diese Weise wurde nicht nur das Wasserstoffsuperoxyd unschädlich gemacht, sondern es wurden auch die Aldehyde in wasserlösliche, nicht flüchtige Substanzen übergeführt. Zur Absorption etwa mitgerissener schwefliger Säure wurden zwei Waschflaschen mit angesäuerter Permanganatlösung vorgeschaltet, denen zum Trocknen des Gases ein U-Rohr mit konzentrierter Schwefelsäure folgte.

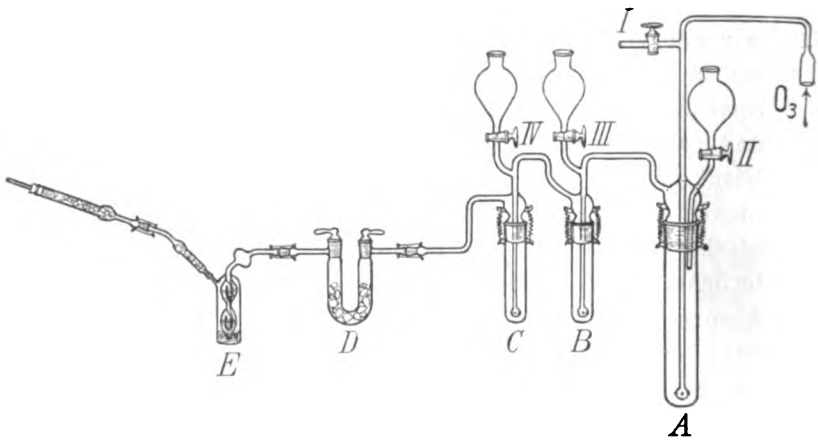
Die gesamte Apparatur (siehe Skizze) war zusammengeblasen oder durch Glasschliffe in ihren einzelnen Teilen verbunden. Besondere Sorgfalt war dem Glasschliff am Ozonbeladungsgefäß *A* zuzuwenden, weil dieser ohne jedes Dichtungsmittel exakt schließen mußte. Die Verbindung mit dem Ozonerzeuger erfolgte durch Einsetzen in einen Quecksilberverschluß.

[1]) C. Harries, diese Annalen **374**, 307 (1910), gibt an, daß Tetrachlorkohlenstoff von starkem Ozon angegriffen wurde. Bei unseren Arbeitsbedingungnn konnten wir eine Einwirkung *nicht* feststellen.

[2]) Methylglyoxal, das hierbei in erster Linie störend wirken konnte, würde in Berührung mit Kali wahrscheinlich Umlagerung zu Milchsäure erfahren. Vgl. die analoge Bildung von Mandelsäure aus Phenylglyoxal [v. Pechmann, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 2558 (1889)].

Digitized by Google

Die Ausführung eines Versuches gestaltete sich folgendermaßen: Nach sorgfältiger Reinigung und Trocknung der Apparatur, sowie frischer Beschickung des Schwefelsäurerohres *D* wurde bei abgenommenem Kaliapparat *E* und geschlossenen Hähnen I—IV eine halbe Stunde lang trockner, kohlensäurefreier Sauerstoff durchgeleitet. Alsdann wurde der vorher durch Durchsaugen trockner, kohlensäurefreier Luft konstant gemachte Kaliapparat gewogen und angeschlossen. Hierauf erfolgte Öffnung des Hahnes I und Abnahme des Gefäßes *A*;



alsdann Anstellen des Ozonerzeugers, der mit einer Gasgeschwindigkeit von 1,3 Liter pro eine Stunde betrieben wurde und Ozon von 8 Proz. lieferte. Der zur Ozonisierung kommende Sauerstoff wurde einer Bombe entnommen und vor seinem Eintritt in die Ozonröhren von Wasserstoff, Kohlensäure und Wasser sorgfältig befreit. Etwa beigemengter Stickstoff hätte eventuell durch Bildung nitroser Gase störend wirken können; doch zeigten wiederholte Prüfungen die Grundlosigkeit solcher Befürchtung.[1]) Während der im Zuleitungsrohr befindliche Sauerstoff durch ozonisierten Sauerstoff verdrängt

[1]) Vgl. **Franz Fischer** und **E. Hene**, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 615 (1913).

Digitized by Google

wurde, geschah das Einbringen der Substanz in das Gefäß *A*, sodann das Auffüllen des Lösungsmittels. Jetzt wurde *A* angeschlossen, die Spiralfedern eingehangen und um das Gefäß ein Kältebad von -20° gebracht. Dann wurde der Hahn I geschlossen und die Ozonisation begonnen. Nach Ablauf der beabsichtigten Ozonisationsdauer wurde noch mindestens eine halbe Stunde lang (10 Minuten wären ausreichend) Sauerstoff durch die Apparatur geleitet. Alsdann wurde der Gasstrom abgestellt, der äußere Hahn von *D* geschlossen, der Kaliapparat abgenommen, mit kohlensäurefreier, trockner Luft 15—20 Minuten lang durchsaugt und dann gewogen: er durfte keine Zunahme zeigen.

Nunmehr erfolgte die Spaltung: Nach Wiederansetzen des Kaliapparates und Öffnen von *D* wurde aus den Tropftrichtern III und IV Permanganatlösung (kalt gesättigt) mit etwas verdünnter Schwefelsäure in die Gefäße *B* und *C* gebracht. Dies geschah durch Aufsetzen eines mittelst Gummistopfens gedichteten Gaszuleitungsrohres, durch welches kohlensäurefreier Bombenwasserstoff zugeführt wurde. Alsdann wurden die Hähne III und IV wieder geschlossen. In II kam jetzt kaltgesättigte Bisulfitlösung, welche aber erst nach Entfernung des Kältebades um *A* (wiederum mit Hilfe von Wasserstoff) langsam in das Gefäß *A* eingedrückt wurde und sich auf der Tetrachlorkohlenstofflösung sammelte. Nunmehr wurde bei II geschlossen und I mit einer Zuführung für kohlensäurefreien Wasserstoff versehen. Sobald das Gas in der Zuleitung unter schwachem Druck stand, konnte I vorsichtig geöffnet werden. Die unten in *A* eintretenden Wasserstoffblasen bewirkten eine genügende Durchrührung, so daß die Zersetzung vorhandenen Ozonids glatt vonstatten ging. Nach 1 bis $1^1/_4$ Stunde — längeres Durchleiten erwies sich als unnötig — wurde der Kaliapparat, wieder nach vorherigem Durchsaugen kohlensäurefreier, trockner Luft während 15—20 Minuten, gewogen. Zunahmen über 2 mg wiesen

Digitized by Google

auf Kohlensäure hin, welche der Enolozonidzersetzung ihre Entstehung verdankte.

Die Apparatur wurde zunächst blind und dann mit einer Reihe von Substanzen geprüft, deren Verhalten über die Fehlergrenzen Aufschluß geben sollte. Bei allen Versuchen wurde bei -20^0 mit Ozon beladen, bei Zimmertemperatur zersetzt. Unter Zunahme I ist die während der Ozonbeladung beobachtete verstanden. Zunahme II ist die bei der Zersetzung gefundene.

Substanz	Stunden	Zunahme (mg) I	Zunahme (mg) II
blind	1	0	1
„	1	0,4	0
„	1	0	0,4
„	1	0	0,6
„	1	0,3	0
α-Dibenzoylacetylmethan, 2 g	½	1	0,2 [1])
„	1	1	2,3
Benzoylacetessigester, 2 g	½	0,5	1,2
„	1	0,5	2
„	1½	2	1,6 [2])
Mesityloxyd, 1 g	1	0,5	1,5
„	1	0,5	1,7
„	1½	0,5	2,5
Benzalaceton, 1,46 g	¾	0,3	0,5
„	1	0	0,5
„	1	0,5	1,6
„	1½	0,5	1,5
Benzalacetophenon, 2,8 g	1	0,2	1,8
„	1½	0,5	1
„	1½	0,5	0,6

Aus diesen Versuchen ergibt sich zunächst die Zuverlässigkeit der Apparatur. Sodann zeigte sich, daß Stoffe, welche keine kumulierten Doppelbindungen besitzen, auch keine Kohlensäure lieferten. Daraus ergibt sich gleichzeitig die milde Oxydationswirkung des Ozons,

[1]) Gelbfärbung der Kalilauge infolge langsamer Aufnahme des Ozons.

[2]) Auftreten von freiem Ozon.

Digitized by Google

welche selbst bei Überozonisation zu beobachten ist. Ferner das Fehlen jeglicher Enolisationstendenz, denn diese hätte z. B. beim Mesityloxyd und beim Benzalaceton ganz andere Zunahmen herbeiführen können.

Der Ausfall der Versuche mit Mesityloxyd zeigt, daß auch ein flüchtiger und empfindlicher Stoff wie Methylglyoxal nicht stört. Die Ergebnisse mit Benzalaceton und Benzalacetophenon tun die Stabilität aromatischer Komplexe mit negativen Substituenten dar, was auch schon von Harries[1]) festgestellt ist.

Nach diesen Feststellungen, welche die Fehlergrenze bei etwa 2 mg fixierten, wurden eine Anzahl von Diacylmethanen untersucht. Hierbei hatte der Nachweis von Kohlendioxyd als Spaltprodukt einen doppelten Zweck. Erstens sollte die Enolisationsfähigkeit des Carbäthoxyls geprüft werden, zweitens das eventuelle Vorhandensein von Dienolen RC(OH)=C=C(OH)R'. Um hinsichtlich der Wirkung der Acyle auf die eine oder die andere Erscheinung einigermaßen vergleichbare Zahlen zu erlangen, wurden von jeder Substanz $^1/_{100}$ g-Mol in 15 ccm CCl_4 angewendet. Die Ozonbeladung wurde nicht über $1^1/_2$ Stunden ausgedehnt, weil störende Nebenerscheinungen unter allen Umständen vermieden werden sollten. Innerhalb dieser Zeit wurden nur etwa 0,2 g Ozon zugeführt, die noch nicht einmal zur Absättigung von Halbenol ausreichen würden, da dieses (zu 100 Proz. gerechnet) für sich bereits 0,48 g brauchen würde. Einer Überozonisation ist auf diese Weise möglichst vorgebeugt. Wo sie trotzdem infolge geringer Enolisation des Produktes oder infolge langsamerer Anlagerung des Ozons eintrat, hat sie aber niemals Störungen verursacht, insbesondere auch wohl kaum eine Nachenolisation veranlaßt.

Bei Konkurrenz von viel Halbenol und wenig Dienol um eine unzureichende Menge Ozon wird natürlich

[1]) Diese Annalen 343, 338 (1905).

Digitized by Google

das Dienol relativ weniger gut abschneiden, da ja hier zudem die einer zweimaligen Ozonaddition entgegenstehenden Schwierigkeiten überwunden werden müssen. Wenn bei einer ganzen Reihe von Diacylmethanen trotz aller absichtlich ungünstigen Bedingungen doch relativ große Kohlensäuremengen festgestellt werden konnten, so bleibt für deren Auftreten gar keine andere Deutung, als daß eben Dienol vorhanden war.

Unklar bezüglich Herkunft der Kohlensäure hätte man höchstens bei den β-Ketonsäureestern sein können. Aber hier kommt es fast ausnahmslos nur zur Andeutung von Kohlensäuremengen, die ohne weiteres durch Enolisation lediglich des Carbäthoxyls erklärbar sind.

Die im einzelnen gefundenen Ergebnisse sind in folgender Aufstellung enthalten:

Substanz	Stunden	Zunahme (mg) I	Zunahme (mg) II
Malonester	1	0	0,1
„	1½	0,1	0,4
Acetessigester	¼	0,3	0,4 [1]
„	½	0,5	1,3 [1]
„	1	1,5	2,3 [1]
Benzoylessigester	1	0	0,5
„	1½	0,6	1,6 [2]
Oxalessigester	1	0	2,5
„	1	0,5	2,7
„	1½	0	4,6
Acetylaceton	½	0	2
„	¾	0,5	4
„	¾	0,5	4,2
„	1	0,5	6,3
„	1	0,4	5,6
„	1½	0	9 } 8,5
„	1½	0,5	8 }

[1]) Überozonisation, sehr viel unveränderter Acetessigester vorhanden.

[2]) Beginnende Überozonisation.

Digitized by Google

Substanz	Stunden	Zunahme (mg) I	Zunahme (mg) II	
Benzoylaceton	1	0,3	10	
„	1	0,7	12	
„	$1^1/_2$	0,5	15	
„	$1^1/_2$	0,5	14	14,5
„	$1^1/_2$	0,5	13,5	
Oxalaceton	1	0	14	
„	1	0	13,5	
„	$1^1/_2$	1	20	21
„	$1^1/_2$	1	22	
Dibenzoylmethan	1	0	3,5 [1])	
„	1	0	4,5 [1])	
„	$1^1/_2$	0,4	5 [1])	
„	$1^1/_2$	0	5,5 [1])	
Oxalacetophenon	1	3	13 [2])	
„	1	3	15,5 [2])	
„	$1^1/_2$	3	19 [2])	
„	$1^1/_2$	6	17,5 [2])	

Von den β-Ketonsäureestern weist also nur der Oxalessigester Zunahmen auf, welche die Fehlergrenze sicher überschreiten. Er dürfte also etwas in der Carbäthoxylgruppe enolisieren.

Zweifellosen Gehalt an Dienol zeigen hingegen sämtliche 1,3-Diketone. In Kombination mit Acetyl zeigen bei $1^1/_2$ stündiger Ozonisation die mittleren Kohlendioxydmengen ein deutliches Ansteigen von Carbäthoxyl nach Oxalyl:

$-COOC_2H_5$	$-COCH_3$	$-COC_6H_5$	$-COCOOC_2H_5$
2,3	8,5	14,5	21 mg

Es findet also die gleiche Rangierung statt wie sie für die Enolisierungstendenzen und für die Enolisationsneigungen sich ergeben hat.

Sehr viel Kohlensäure gibt das Oxalacetophenon;

[1]) Sofort freies Ozon.

[2]) Fast sofort freies Ozon.

Digitized by Google

die schon während der Ozonbehandlung beobachteten Zunahmen sind sicher auf spontanen Zerfall gebildeten Diozonids zurückzuführen. Bedenkt man, in wieviel geringerem Grade die Ozonaddition an Oxalacetophenon als z. B. an Oxalaceton oder an Acetylaceton erfolgt, so kann das Resultat nur zugunsten der Dienolnatur des Produktes gedeutet werden.

Beim Dibenzoylmethan liegen die Verhältnisse ähnlich. Und zwar ist hierbei noch der ganz besondere Widerstand in Betracht zu ziehen, den gerade dieser Stoff der Ozonisierung entgegensetzt. (Vgl. S. 323).

Die Ausführung analoger Versuche bei -70^0 geschah im allgemeinen ebenso wie vorhin beschrieben ist. Da Tetrachlorkohlenstoff bereits bei -30^0 erstarrt, mußte erst ein geeignetes Lösungsmittel ausfindig gemacht werden. Ungeeignet waren Aceton, Bromäthyl, Äthylenbromid und Hexan. Letzteres deshalb, weil es kaum Substanz löste. Mischungen von Tetrachlorkohlenstoff mit Äthylenchlorid waren zur Not brauchbar, wurden aber von Tetrachlorkohlenstoff-Chloräthyl-Gemisch (1:1) bei weitem übertroffen. Nach Ausführung von Blindversuchen, die zur Zufriedenheit ausfielen, wurden einige Diketone untersucht. Das Einbringen der Substanz ($^1/_{100}$ g Mol.) erfolgte nach Beschickung des Gefäßes *A* mit 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff. Dann wurden unter Kühlung 10 ccm Äthylchlorid zugegeben. Trotzdem das Gefäß mit einem Wattebausch verschlossen wurde, ließ sich das Eindringen geringer Mengen Feuchtigkeit nicht vermeiden: es erwies sich aber, daß die Eiskryställchen auf die Ozonide keine zersetzende Wirkung ausübten. Die Behandlung mit Ozon dauerte stets $1^1/_2$ Stunden. Während dieser Zeit wurde die Versuchslösung bei -70^0 erhalten. Nach Wägung des Kaliapparates wurde vor dem Einbringen der Bisulfitlösung das Kältebad entfernt und durch Eiswasser ersetzt. Die Zersetzung erfolgte also bei 0^0. Die Resultate sind folgende:

Digitized by Google

Substanz	Stunden	Zunahme (mg) I	II	
Acetylaceton	$1^1/_2$	1	3,5	3,75
	„	1	4,0	
Benzoylaceton	„	0	5,5	6,0
	„	1,5	6,5	
Oxalaceton	„	0	9,0	9,5
	„	0	10,0	
Oxalacetophenon	„	0	13,5	14,0
	„	1,6	14,4	

Es zeigte sich also wieder die gleiche Reihenfolge der Acyle hinsichtlich ihres Einflusses auf die Dienolbildung. Bemerkenswert ist auch jetzt wieder die außerordentlich große Menge Kohlensäure, die bei Anwendung von Oxalacetophenon resultierte, noch dazu unter Bedingungen, die eine Ozonaddition eher erschweren als erleichtern.

Die Möglichkeit, Spaltungen von Enolen bei -70^0 ausführen zu können, ist für die weitere Erforschung der Konstitution von Enolen nicht ohne Wert.

Endlich sei erwähnt, daß auch andere Systeme mit kumulierten Doppelbindungen bei -70^0 Ozon addieren. Wenigstens zeigte Dimethylallen $(CH_3)_2C{=}C{=}CH_2$ durch reichliche Entwicklung von Kohlensäure den erwarteten Zerfall an.

III. Spaltung der Formylphenylessigester mittelst Ozons.

a) *Versuche mit α-Ester.*

Der benutzte Ester war genau nach den Angaben von W. Wislicenus[1]) dargestellt, über das Kupfersalz gereinigt und dann im Vakuum fraktioniert. Siedep. 129—131°, 11 mm.

1 g des frisch destillierten Esters wurde bei -20^0 in Tetrachlorkohlenstoff[2]) $2^1/_2$ Stunden lang mit Ozon beladen. Es resultierte eine farblose Lösung, die ein

[1]) Diese Annalen 291, 164 (1896).

[2]) Nach A. Michael und Fuller, diese Annalen 391, 277 (1912), bleibt α-Ester in CCl_4 unverändert.

Digitized by Google

zähflüssiges Ozonid hinterließ, das in Berührung mit Wasser leicht zerfiel. Hierbei entstand ein farbloses Öl, außerdem Kohlensäure.

Die wäßrige Zersetzungsflüssigkeit reagierte sauer und rötete fuchsinschweflige Säure nicht. Phenylglyoxal, das sich im Wasser hätte lösen müssen[1]), konnte deshalb[2]) nicht zugegen sein. Dies wurde durch das Verhalten gegen Phenylhydrazinacetatlösung bestätigt. Denn diese bewirkte nur eine geringe Trübung, die kein faßbares Produkt ergab. Da die wäßrige Flüssigkeit ammoniakalische Silberlösung beim schwachen Erwärmen sehr stark reduzierte[3]), Fehlingsche Lösung indes selbst beim Aufkochen nicht, so dürfte dies auf Vorhandensein von Ameisensäure zurückzuführen sein. Die in geringer Menge nachgewiesene[4]) Kohlensäure ist durch Zerfall von Perameisensäure erzeugt worden.

Das Öl wurde zunächst mit etwas Sodalösung behandelt, worin es unlöslich war. Es gab auch keine Färbung mit Eisenchlorid.[5]) Sein Siedepunkt im Capillarrohr (etwa 250°) wies auf Benzoylameisensäureester hin,

---

[1]) Das Hydrat löst sich in 35 Tlen. Wasser von 20°; v. Pechmann, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 2557 (1889).

[2]) v. Pechmann, Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 2905 (1887).

[3]) Die benutzte ammoniakalische Silberlösung war durch Erwärmen von überschüssigem Ammoniak befreit und mittelst sehr verdünnter Kahlbaumscher Ameisensäure auf ihre Brauchbarkeit geprüft.

[4]) Hierbei wurde die in Kap. II beschriebene Versuchsanordnung benutzt.

[5]) Dies zeigte zugleich Abwesenheit von Formylphenylessigester an, der also völlig durch Ozon umgesetzt sein mußte. Da K. H. Meyer in α-Ester etwa 24 Proz. Aldoform gefunden hat, erscheint das völlige Verschwinden des Esters auffällig. Man könnte zwar an Nachenolisation denken; das ist aber im Hinblick auf die Versuchsbedingungen unwahrscheinlich. Wohl aber dürfte die Enolmenge im frisch destillierten Ester größer sein als in einem Präparat, das wie das von Meyer untersuchte durch Erhitzen von γ-Ester auf 98° (während 3 Stunden) gewonnen ist. Man denke nur an die Verhältnisse bei anderen Tautomeren.

Digitized by Google

der nach L. Claisen[1]) bei 256—257° siedet, und als Phenylhydrazon isoliert wurde. Der beim Zusatz von Phenylhydrazinacetat zur wäßrig-alkoholischen Lösung des Öles entstehende krystallinische Niederschlag schmolz sofort bei 90°, nach einmaligem Umlösen aus wenig heißem Alkohol bei 94°. Die Substanz stellte nach dieser Reinigung schöne gelbe Nadeln dar, die sich in Schwefelsäure mit leuchtend orangeroter Farbe lösten. Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid zu dieser Lösung veranlaßte einen Farbumschlag in prachtvolles Blaugrün.

0,2000 g gaben 19,4 ccm Stickgas bei 19,5° und 734 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{16}O_2N_2$	Gef.
N	10,45	10,67

Die Ausbeute an Benzoylameisensäureester war sehr gut.[2])

Wiederholung des Versuches lieferte das gleiche Ergebnis.

b) *Versuche mit γ-Ester.*

Der γ-Ester wurde ebenfalls genau nach Vorschrift[3]) hergestellt und schmolz bei 101—102°. Er war absolut trocken.

Seine Ozonisation erfolgte etwas langsamer als die des α-Esters, weil er sich in dem kalten Tetrachlorkohlenstoff nur wenig löste. Deshalb wurde zur Ozonbeladung von 1 g bei — 20° 5 Stunden lang behandelt. Es hatte sich dann alles bis auf einen geringen Rest gelöst, der sich als unveränderter[4]) γ-Ester erwies. Ausdrücklich bemerkt sei, daß sich der Ester in Tetrachlorkohlenstoff unverändert löst, wenngleich die gelöste

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 12, 629 (1879).
[2]) Quantitative Feststellungen sind im Gange.
[3]) W. Wislicenus, diese Annalen 389, 273 (1912).
[4]) Schmelzp. 98—99°.

Digitized by Google

Menge auch nur gering ist. Es kommt das Ozon also tatsächlich auf den γ-Ester zur Wirkung.[1])

Die Aufarbeitung der Ozonidlösung gestaltete sich genau so wie beim α-Ester beschrieben ist. Die Befunde waren ebenfalls die gleichen: Anwesenheit von Ameisensäure[2]) und Fehlen von Phenylglyoxal (keine Rötung fuchsinschwefliger Säure und keine greifbare Fällung mit Phenylhydrazinacetat); ferner Auftreten reichlicher Mengen Benzoylameisensäureester (Siedep. etwa 250°, Kapillarrohr). Das aus dem Ester dargestellte Phenylhydrazon schmolz roh bereits bei 90—91°, nach einmaligem Umlösen aus Alkohol bei 94°. Mit dem Produkt aus α-Ester gemischt, trat keine Schmelzdepression ein. Ebenso war das dort angegebene Farbenspiel mit konz. Schwefelsäure und Eisenchlorid zu beobachten.

0,2000 g gaben 18,5 ccm Stickgas bei 16° und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{16}O_2N_2$	Gef.
N	10,45	10,50

Bei Wiederholung wurde das gleiche Ergebnis erhalten.

c) *Versuch mit β-Ester.*

Der benutzte β-Ester war aus α-Ester beim mehrwöchigen Stehen auskrystallisiert und wurde durch Absaugen von den flüssig gebliebenen Anteilen befreit und mit Benzol gewaschen. Er zeigte nach dem Abpressen auf Ton völlig trockne Beschaffenheit und schmolz zwischen 70—80°.

Die Spaltung von 1 g Ester verlief genau wie beim α- und γ-Ester beschrieben ist. Auch der β-Ester ist in Tetrachlorkohlenstoff bei — 20° nicht sehr löslich. Nach

[1]) Nach A. Michael und Fuller [diese Annalen **391**, 294 (1912)] sind nach einem Tage in einer bei 0° gehaltenen Lösung von γ-Ester in Tetrachlorkohlenstoff noch etwa 92 Proz. unverändert vorhanden.

[2]) Außerdem war etwas Kohlensäure nachweisbar, die durch Zerfall von Perameisensäure entstanden ist.

Digitized by Google

$2^1/_2$ Stunden war aber fast alles verschwunden. Der abfiltrierte Rest war unveränderter β-Ester (Schmelzpunkt gegen 80°).[1])

Als Produkte der Zersetzung konnten wieder Ameisensäure und Benzoylameisensäureester nachgewiesen werden. Phenylglyoxal fehlte auch diesmal.

IV. Das Verhalten der Diacetbernsteinsäureester gegen Ozon.

a) α_3-*Ester*, Schmelzp. 31—32°.

Der α_3-Ester wurde nach Knorrs Angaben aus β-Ester (Schmelzp. 88—89°) durch 40stündiges Schmelzen im Wasserbade, Abtrennen des unveränderten β-Esters vom öligen Enolgemisch und Ausfrieren aus diesem gewonnen.[2]) Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin unter Kühlung in Kältemischung wurde das Präparat im Zustande völliger Reinheit erhalten. Es schmolz scharf zwischen 31 und 32°[3]) und zeigte, wie verlangt, keine Eisenchloridreaktion.

Eine Lösung von etwa 0,2 g α_3-Ester in Alkohol von 18° addierte keine Spur Brom. Nach Zusatz von 0,2 ccm $^n/_{10}$ alkoholischer Bromlösung blieb die Gelbfärbung bei 0° mehrere Stunden lang bestehen.

Zur Überführung in ein Ozonid wurde 1 g α_3-Ester in Tetrachlorkohlenstoff bei $-20°$ während $1^1/_2$ Stunden mit Ozon behandelt. Hierbei war dessen Geruch fast sofort wahrnehmbar. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels bei 0° hinterblieb unveränderter α_3-Ester, der direkt und in Mischung mit einem Vergleichspräparat

[1]) Nach A. Michael und Fuller, diese Annalen **391**, 276, 282 (1912), geht in Tetrachlorkohlenstoff gelöster Michaelscher β-Ester (40°-Ester) relativ schneller in α-Ester über als der sogenannte β-Ester von Wislicenus (Schmelzp. 70—80°). Während der Dauer der Ozonbeladung ist jedenfalls die Umwandlung bei weitem noch nicht vollendet, so daß tatsächlich das Ozon auf die wahren Komponenten des Produktes zur Einwirkung kommt.

[2]) Diese Annalen **306**, 365 f. (1899).

[3]) Knorr: Schmelzp. 30—32°.

Digitized by Google

bei 31—32° schmolz. Beim Stehenlassen mit Wasser über Nacht ging die ganze Masse des ozonisierten α_3-Esters in den β-Ester über, der direkt bei 86—88° schmolz. Die wäßrige Flüssigkeit reagierte neutral und enthielt lediglich geringe Mengen von β-Ester, die sich allmählich vollständig abschieden.

Nicht mit Ozon behandelter α_3-Ester erfuhr in Berührung mit kaltem Wasser die gleiche Umwandlung in β-Ester.

Es war also keine Einwirkung von Ozon auf α_3-Ester zu konstatieren.

b) *α_1-Ester aus der Schmelze von β-Ester.*

Das durch Ausfrieren von β- und α_3-Ester gereinigte Schmelzöl, welches in Kältemischung klar blieb und die verlangte[1]) braune Färbung mit Eisenchlorid gab, wurde (2 g) $3^1/_2$ Stunden lang bei $-20°$ in Tetrachlorkohlenstofflösung ozonisiert. Es resultierte eine gelbliche Flüssigkeit, die ein gelbliches, zähflüssiges Ozonid hinterließ, welches sich mit kaltem Wasser schnell umsetzte. Bereits nach einer Stunde begann die Abscheidung weißer Krystalle, die sich über Nacht beträchtlich vermehrten. Sie wurden abgesaugt, gewaschen und nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur, zuletzt im Vakuum, gewogen. Ihre Menge betrug 1,25 g. In ihnen lag β-Ester (Schmelzp. 79—85°, am anderen Tage 88°) vor. Das Filtrat wurde auf 100 ccm aufgefüllt. Es reagierte stark sauer, gab eine zwar langsam eintretende, aber ziemlich intensiv werdende Färbung mit fuchsinschwefliger Säure, reduzierte Fehlingsche Lösung warm nur wenig, wohl aber ammoniakalische Silberlösung bereits in der Kälte stark und zeigte schließlich mit Eisenchlorid eine geringe Rotfärbung.

Die Lösung enthielt reichliche Mengen von Oxalsäure: 25 ccm gaben in essigsaurer Lösung soviel Oxalat

[1]) a. a. O. S. 370.

Digitized by Google

als 0,040 g CaO entsprachen; d. h. es waren insgesamt 0,2571 g Oxalsäure gebildet worden. Von 2 g α_1-Ester wurden 1,25 g als β-Ester wieder erhalten (s. o.). Der Rest von 0,75 g würde liefern können: 0,2616 g Oxalsäure, was mit dem Befund gut übereinstimmt. Der ozonisierte Anteil ist also vollständig unter Bildung von Oxalsäure zerfallen.

Neben Oxalsäure ließ sich Diketobuttersäureester in ziemlicher Menge nachweisen. Zur Abscheidung kam er teils als Phenylhydrazon vom Schmelzp. 102°, teils als Osazon, das mit dem aus Benzoylacetessigester dargestellten Präparat (vgl. S. 323) völlig übereinstimmte. Denn beide schmolzen für sich und in Mischung scharf bei 168°. Auch zeigte das Produkt aus dem α_1-Ester die Osotetrazonprobe sehr schön.

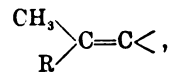
Da Diketobuttersäureester aber mit fuchsinschwefliger Säure keine Rötung gibt, mußte noch ein anderer Stoff von entsprechendem Charakter vorhanden sein. Als solcher kommt wohl nur Formaldehyd in Frage, der aber einer nur sehr untergeordneten Reaktion seine Entstehung verdanken mag, denn seine colorimetrisch ermittelte Menge betrug insgesamt 0,35 mg.

Weitere Spaltprodukte waren nicht aufzufinden; insbesondere waren Essigsäure und Diketobernsteinsäureester nicht vorhanden. Das Fehlen des letzteren bewies nur, daß im α_1-Ester aus Schmelzfluß kein dienolisiertes bzw. dienolhaltiges Produkt vorliegt. Da aber auch Halbenol, dessen Vorhandensein schon durch das Auftreten von Oxalsäure angezeigt wurde, Essigsäure als Spaltprodukt erwarten ließ, so war deren Fehlen[1]) anfangs überraschend. Nachdem aber das Vorhandensein von Diketobuttersäureester erkannt war, bot die Erklärung des ganzen Prozesses keine Schwierigkeiten mehr.

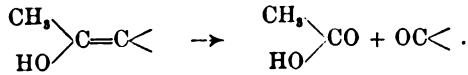
Zunächst geht Halbenol in ein Ozonid über. Dieses erfährt aber, wie andere Ozonide mit der Gruppe

[1]) Festgestellt durch Titration der Säure mittelst Barytwassers.

Digitized by Google



bei weiterer Behandlung mit (überschüssigem) Ozon sogenannte Überozonisation, d. h. Spaltung an der Stelle der Doppelbindung[1]):



Es befinden sich jetzt also Essigsäure[2]) und Oxalacetessigester nebeneinander. Letzterer enolisiert[3]) in der Oxalylgruppe, wird also das entsprechende Ozonid liefern. Die Essigsäure bleibt gegenüber weiterer Ozonbehandlung intakt. Wird nun das Lösungsmittel zwecks Isolierung des Ozonids abgesaugt, so ist der Essigsäure Gelegenheit zum Entweichen gegeben. Tatsächlich verschwand beim Absaugen bei 0° von 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff, die mit 0,15 g Eisessig versetzt waren, die Säure völlig. Das Gefäß war schließlich völlig leer; beim Ausspülen mit wenigen Kubikzentimetern Wasser resultierte eine völlig neutrale Flüssigkeit.

Es wird also ausschließlich oder wenigstens vorwiegend Oxalacetessigesterozonid erhalten, dessen Spaltstücke Oxalsäure, Alkohol und Diketobuttersäureester sind.

Die mitgeteilten Ergebnisse deuten also an, daß im sogenannten α_1-Ester (aus dem Schmelzfluß) ein Gemisch von Halbenol mit einer Ketonform (wahrscheinlich α_3-Ester) vorliegt.

Dieses Resultat sollte durch Enoltitrationen kontrolliert werden. Bei Anwendung der indirekten Me-

[1]) C. Harries, diese Annalen **343**, 321 (1905).

[2]) Primär dürfte Peressigsäure, $CH_3CO.O_2H$, entstehen. Es ist indes auch möglich, daß dieser Stoff z. T. als solcher erhalten bleibt. Er würde sich aber wohl ebenso leicht verflüchtigen wie die Essigsäure, da sein Siedepunkt ungefähr der gleiche ist. Vgl. J. d'Ans und W. Frey, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1849 (1912).

[3]) Die Ketonform des Oxalylacetessigesters dürfte gar nicht faßbar sein.

Digitized by Google

thode ergaben sich dabei etwa 8 Proz. Halbenol; Lösungsmittel war Alkohol (99 Proz.):

α_1-Ester, 18 Stdn. alt, 0,2070 g, 1,3 ccm $^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$, entspricht 8 Proz. Enol (−15°). $FeCl_3$: blauviolett.[1])

α_1-Ester, frisch, 0,2110 g, 1,3 ccm $^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$, entspricht 7,9 Proz. Enol (0°). $FeCl_3$: braun.

Gleiches Präparat, 0,2050 g, 1,25 ccm $^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$, entspricht 7,9 Proz. Enol (+15°).

Aus der bei der Ozonisation von 2 g Ester gefundenen Oxalsäuremenge berechnet sich ein Umsatz im Betrage von etwa 37 Proz. Es hätte also während der Ozonbehandlung eine Nachenolisation von etwa 29 Proz. Ester stattfinden müssen. Dies erschien bei der Indifferenz des in erster Linie in Betracht kommenden α_3-Esters undenkbar. Beigemengter β-Ester konnte ebensowenig in Frage kommen, denn auch dieser verhielt sich, wie besondere Versuche ergaben, völlig indifferent gegen Ozon. Weiterhin wurde geprüft, ob etwa die infolge Überozonisation gebildete Essigsäure die α_3- bzw. die β-Form zur Umwandlung geneigter gemacht haben könnte: auch das war nicht der Fall. Es gibt somit nur noch eine Annahme, nämlich die, daß im α_1-Ester aus Schmelzfluß neben dem titrierbaren Halbenol ein nicht titrierbares, verkapptes Enol enthalten ist, das mit Ozon reagiert und die gleichen Spaltprodukte liefert wie ein Halbenol.

c) α_1-*Ester aus Natriumsalz* (*oder* α_4-*Ester*).

Der zu den nachstehend beschriebenen Versuchen benutzte α_4-Ester wurde genau nach den Angaben Knorrs[2]) gewonnen und stets frisch verarbeitet.

2 g gaben bei der Ozonisation (in Tetrachlorkohlenstoff bei −20° während 3 Stunden) eine schwach gelbliche Lösung, aus der ein gelbliches Ozonid isoliert wurde. Bei der Zersetzung dieses Produktes resultierte

[1]) Enthielt etwas α_2-Ester; vgl. a. a. O. S. 373.

[2]) Diese Annalen 306, 363 (1899).

Digitized by Google

neben der stark sauer reagierenden wäßrigen Flüssigkeit ein farbloses Öl.

In der wäßrigen Lösung waren nachweisbar: Oxalsäure, Essigsäure, Diketobuttersäureester und Formaldehyd. Diketobernsteinsäureester fehlte auch diesmal.

Zwecks exakter Identifizierung des Diketobuttersäureesterosazons (Schmelzp. 168°) wurde der Stickstoff darin bestimmt:

0,0848 g gaben 12,6 ccm Stickgas bei 16° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{20}O_2N_4$	Gef.
N	17,29	17,17

Außerdem wurde mit Präparaten aus α_1-Ester (aus der Schmelze) und aus Benzoylacetessigester (vgl. S. 323) zusammengeschmolzen.

Das in der Zersetzungsflüssigkeit befindliche Öl wurde isoliert und für sich untersucht. Es erstarrte nicht in Kältemischung, gab mit Eisenchlorid Rotfärbung, veränderte fuchsinschweflige Säure nicht und lieferte keine Oxalatfällung. Phenylhydrazinacetat schied aus einer alkoholischen Lösung des Öls wenige Blättchen einer bei 194° schmelzenden Substanz ab, die bei späteren Versuchen nicht wieder erhalten wurde. Im Filtrat fiel auf Wasserzusatz ein bald erstarrendes Öl. Dieses wurde mit wenig Alkohol ausgekocht und lieferte dann eine bei 184° schmelzende Substanz, die auch aus Diacetbernsteinsäureester selbst erhalten werden konnte.[1])

Das von einem anderen Versuch stammende Öl, welches keine Oxalatreaktion zeigte, wurde nach sorgfältigem Trocknen für sich ozonisiert, wobei die üblichen Bedingungen eingehalten wurden. Es lieferte bei der Aufarbeitung seines Ozonids die gleichen Produkte wie der α_4-Ester selbst: Oxalsäure und Diketobuttersäureester. Der größte Teil des Öles wurde unverändert zurückgewonnen.

Es liegt also nahe, in dem Öle ein Gemisch von

[1]) Diacetbernsteinsäureesterbisphenylhydrazon; Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. 17, 2058 (1884).

Digitized by Google

Diacetbernsteinsäureester mit anderen Produkten (vielleicht Acetonylaceton oder Acetessigester?) zu vermuten. Der ursprünglich in der Ketoform vorliegende Ester hat beim längeren Aufbewahren in solch unreiner Form Gelegenheit zur Enolbildung, was dann den Ausfall der Spaltung mittelst Ozons plausibel macht.

Zwecks quantitativer Untersuchung der stattfindenden Spaltprozesse wurden 2,0 g frischen α_4-Esters 5 Stunden lang ozonisiert. Das in üblicher Weise isolierte gelbliche Ozonid wurde mit 100 ccm Wasser zersetzt, das entstandene Öl gesammelt, getrocknet und gewogen: 0,5 g, von denen bis 95° bei 24 mm nichts abdestillierte.

Aus einem Teile der wäßrigen Flüssigkeit wurde nach Zusatz von Essigsäure und Natriumacetat die Oxalsäure kalt abgeschieden. Das niedergeschlagene Oxalat wurde im Goochtiegel gesammelt und nach dem Trocknen (110°) gewogen: 0,1250 g. Alsdann wurde in Salzsäure gelöst, filtriert und durch Ammoniakzusatz von neuem abgeschieden, gesammelt und im Platintiegel geglüht: 0,0540 g CaO; für 0,1250 g $(COO)_2Ca$ berechnen sich 0,0547 g CaO. Es lag also tatsächlich Oxalsäure vor. Bemerkt sei, daß Diketobuttersäureester mit Calciumchlorid und Natriumacetat keine Fällung gibt.

Die quantitative Bestimmung der Oxalsäure erfolgte in 17 ccm Zersetzungsflüssigkeit. Erhalten wurden 0,0537 g CaO, d. h. es waren insgesamt 0,5082 g Oxalsäure vorhanden gewesen. Die bei der Ozonisation umgesetzten 1,5 g Öl würden liefern können: 0,5233 g Oxalsäure. Es ist also fast die theoretische Menge ermittelt worden.

Die Gesamtacidität der Zersetzungsflüssigkeit wurde durch Titration mit Barytwasser festgestellt: 10 ccm brauchten 15,6 ccm $^n/_{10}$-$Ba(OH)_2$. Zur Bindung der in 10 ccm Flüssigkeit vorhandenen 0,0508 g Oxalsäure wären 11,3 ccm $^n/_{10}$-$Ba(OH)_2$ notwendig. Der Rest von 4,3 ccm muß also zur Neutralisation einer anderen Säure verbraucht sein, die nur Essigsäure sein kann.

Digitized by Google

Die in den 100 ccm Zersetzungsflüssigkeit vorhandene Formaldehydmenge wurde colorimetrisch zu 0,45 mg bestimmt.

Schließlich sind mehrere Enoltitrationen ausgeführt. Angewandt wurde die indirekte Methode: Lösungsmittel war wieder absoluter Alkohol. Die Berechnung gilt für Halbenol:

α_4-Ester, 12 Stdn. alt, 0,2375 g, 4,9 ccm $^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$, entspricht 26,6 Proz. Enol (– 15°). $FeCl_3$: violett[1]).

α_4-Ester, frisch, 0,2295 g, 4,8 ccm $^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$, entspricht 24,2 Proz. Enol (0°). $FeCl_3$: braun.

Anderes Präparat, frisch, 0,2290 g, 4,5 ccm $^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$, entspricht 25,3 Proz. Enol (+ 15°). $FeCl_3$: braun.

Hiernach stellt das Produkt noch nicht einmal Halbenol dar. Die zu 75 Proz. stattfindende Ozonisation macht auch für den α_4-Ester Anwesenheit eines verkappten Enols wahrscheinlich.

[Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Marburg].

1. Zur Kenntnis des Oxindigos;

von *K. Fries*, *A. Hasselbach* und *L. Schröder.*

(Eingelaufen am 9. Mai 1914.)

Vor einiger Zeit haben Fries und Hasselbach[2]) eine Methode zur Darstellung von *Oxindigo*[3]) beschrieben, die ihren Ausgang vom *3-Cumaranon* nimmt. Mittelst p-Nitrosodimethylanilin führt man es in *Cumarandion-2-*[*p-dimethylamidoanil*] (I) über, das die Fähigkeit besitzt,

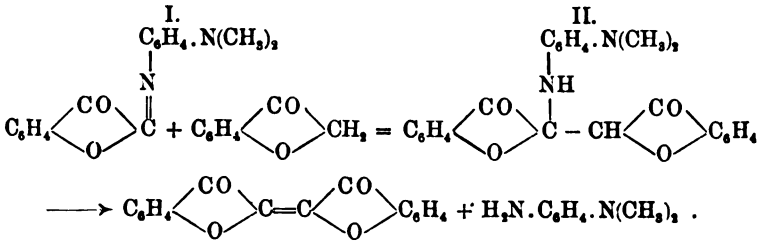
[1]) Infolge Gehalts an α_4-Ester, vgl. diese Annalen **306**, 370, 373 (1899).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 124 (1910).

[3]) Vgl. auch R. Stoermer und K. Brachmann, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 315 (1910).

Digitized by Google

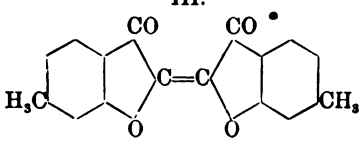
sich mit einem weiteren Molekül des *3-Cumaranons* zu verbinden. Dem Additionsprodukt wurde die Formel II zuerteilt; es zerfällt unter dem Einfluß von Mineralsäuren äußerst leicht in *Oxindigo* und in *p-Amidodimethylanilin.*



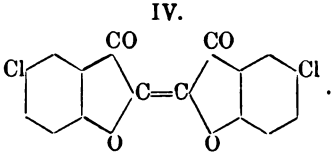
Wir haben auf demselben Wege, ausgehend von dem *6-Methyl-3-cumaranon*, den *6,6'-Dimethyl-2,2'-biscumaronindigo* (III) und aus dem *5-Chlor-3-cumaranon* den *5,5'-Dichlor-2,2'-biscumaronindigo* (IV) gewonnen. Es scheint hiernach, daß die Methode allgemein anwendbar ist.

Die beiden neuen Vertreter aus der Reihe des Oxindigos unterscheiden sich in der Farbe kaum von der einfachen Verbindung. Sie teilen mit ihr die Empfindlichkeit gegen Alkalien und werden durch alkalische Reduktionsmittel, wie man sie beim Verküpen gebraucht, weitgehend zersetzt.

III.



IV.

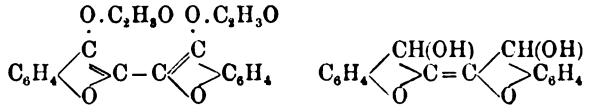


In saurer Lösung lassen sich dagegen wohldefinierte Reduktionsprodukte erhalten, die zu den indigoiden Verbindungen noch in nahen Beziehungen stehen. So entsteht aus dem Oxindigo mit Zinkstaub bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid das *Diacetat* des *Oxindigoweiß* (V), das durch Oxydation den Indigo zurückliefert. Führt man die Reduktion mit Zinkstaub in Eisessiglösung aus, dann geht sie über das Oxindigweiß hinaus. Das Reduktionsprodukt enthält jetzt vier Wasserstoffatome mehr

Digitized by Google

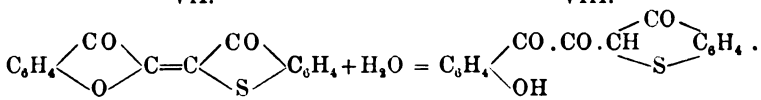
als der Oxindigo; es kommt ihm vermutlich Formel VI zu. Im Gegensatz zu dem Oxindigoweiß läßt es sich zur indigoiden Verbindung nicht zurück oxydieren, wenigstens ist uns diese Umwandlung nicht gelungen.

V. VI.



Was aus dem Oxindigo unter dem Einfluß des Alkalis wird, darüber können wir zur Zeit nichts aussagen. Doch gibt das Verhalten des *2-Thionaphthen-2-cumaronindigos* (VII)[1]) gegen Alkalien einen Fingerzeig, welchen Lauf die Reaktion zunächst nehmen dürfte. In der gemischten indigoiden Verbindung wird nämlich der Cumaraning hydrolytisch aufgespalten. Man erhält eine Verbindung $C_{16}H_{10}O_4S$, der die Formel VIII zukommt.

VII. VIII.



Auf Grund dieser Beobachtung ist es wahrscheinlich, daß in dem Oxindigo durch Alkalien beide Cumaranonringe der Aufspaltung anheimfallen und so eine Verbindung von der Formel IX entsteht. Daß diese dann unter der weiteren Einwirkung des Alkalis tiefergreifende Veränderungen erfährt, nimmt uns nicht wunder.

IX. $._{(o)}HO\ C_6H_4.CO.CH(OH).CO.CO.C_6H_4.OH_{(o)}.$

Die Aufspaltung des Cumaranringes in dem Schwefel-Sauerstoffindigo erfolgt merkwürdigerweise auch unter dem Einfluß starker Mineralsäuren. Damit wird aber eine weitere Eigenschaft des *Oxindigos* verständlich, die zunächst befremdlich erscheint: er ist auch gegen Mineralsäuren unbeständig, und er wird beim Kochen damit sogar ziemlich rasch zersetzt. Unter geeigneten Bedingungen entsteht hierbei, neben anderen Produkten, die *o-Oxybenzoyl-*

[1]) Vgl. die nächste Abhandlung.

Digitized by Google

ameisensäure und eine Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$, die eine freie phenolische Hydroxylgruppe enthält und die dadurch auffällt, daß sie Alkalisalze bildet, die mit tief blutroter Farbe in Wasser löslich sind und deren Krystalle sich durch prächtigen Goldglanz auszeichnen.

Die Verbindung ist isomer mit Oxindigoweiß. Irgend eine Beziehung zum Oxindigo läßt sich an ihr aber nicht mehr entdecken. Ihrem Aussehen und ihrem Verhalten nach zu urteilen, gehört sie einer ganz anderen Reihe von Verbindungen an.

Was ihre Entstehung aus dem Oxindigo anbelangt, als dessen Reduktionsprodukt sie erscheint, so wird nach dem oben Gesagten, mit einiger Wahrscheinlichkeit, der Triketoalkohol IX als Vorstufe bei ihrer Bildung zu betrachten sein. Da weiterhin eine Reduktion eintreten muß, ein Reduktionsmittel aber nicht vorhanden ist, so darf man annehmen, daß sie auf Kosten eines anderen Teiles der Verbindung erfolgt, der oxydiert wird, im Sinne folgender Gleichung:

$$2\,C_{16}H_{12}O_6 = C_{16}H_{10}O_6 + C_{16}H_{14}O_6$$

$$2\,R.CO.CH(OH).CO.CO.R =$$
$$R.CO.CO.CO.CO.R + R.CO.CH(OH).CH(OH).COR.$$
$$(R = HO.C_6H_4—).$$

Ein Tetraketon, wie es sich nach obigem Schema bilden sollte, haben wir nicht unter den Reaktionsprodukten gefunden. Es ist aber höchst wahrscheinlich, daß unter den Bedingungen, unter denen wir die Säure auf den Oxindigo einwirken ließen — Eisessig-Chlorwasserstoff und Wasserbadtemperatur —, das Tetraketon weiter gespalten wird[1]) und daß die *o-Oxybenzoylameisensäure* dieser Reaktion ihre Entstehung verdankt:

$$R.CO.CO.CO.CO.R + H_2O = R.CO.COOH + R.CO.CHO.$$

Aus dem hypothetischen Reduktionsprodukt $C_{16}H_{14}O_6$, einem Diketoglykol, kann die Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$ durch Abspaltung zweier Moleküle Wasser entstanden sein.

[1]) Vgl. die Spaltung von α-Diketonen, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 2116, 2128 (1889), diese Annalen **403**, 136 (1914).

Digitized by Google

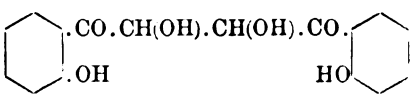
Hiernach würde also die Spaltung des Oxindigos durch Säuren summarisch durch folgende Gleichung zum Ausdruck gebracht:

$$2C_{16}H_8O_4 + 3H_2O = C_{16}H_{10}O_4 + C_8H_6O_4 + C_8H_6O_3.$$

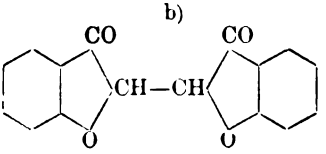
Die Mengen der Verbindungen $C_{16}H_{10}O_4$ und $C_8H_6O_4$, die wir erhielten, entsprechen in grober Annäherung den Anforderungen dieser Gleichung. Nicht gelungen ist es uns bisher, eine weitere Verbindung aus dem Reaktionsgemisch herauszuarbeiten. Nach dem obigen Schema müßte *o-Oxyphenylglyoxal* entstehen. Dieses ist aber sicher nicht in nachweisbarer Menge vorhanden. Möglicherweise wird es in das braune, amorphe, hochschmelzende Produkt umgewandelt, das nach der Abtrennung der *o-Oxybenzoylameisensäure* und der Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$ hinterbleibt.

Unter der Voraussetzung, daß unsere Annahmen zutreffend sind, stehen für das Spaltungsprodukt $C_{16}H_{10}O_4$ die Formeln b, c und d zur Erwägung, die aus dem Diketoglykol a durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser abgeleitet sind:

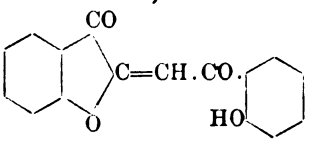
a)



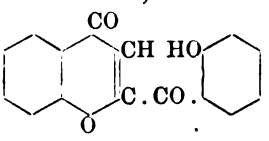
b)



c)



d)



Formel b scheidet ohne weiteres aus, sie kommt dem Oxindigweiß zu. Zwischen den Formeln c und d läßt sich, nach dem, was wir bisher über die Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$ wissen, keine Wahl treffen. Beide lassen ihre gelbe Farbe verstehen und erklären die Tatsache, daß sie ein Mononatriumsalz und eine Monoacetylverbindung liefert. Viel-

Digitized by Google

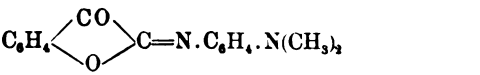
leicht, daß man bei einer Verbindung der Formel c eine geringere Beständigkeit gegen Alkali erwarten sollte, als sie in Wirklichkeit besteht. Zeigt die eine Hälfte des Moleküls doch die gleiche Gruppierung, die dem Oxindigo eigen ist, woraus man dann auf eine leichtere Aufspaltung des Cumaronringes schließen könnte.[1])

Durch Erhitzen mit hochsiedenden Lösungsmitteln, z. B. Nitrobenzol, erleidet die fragliche Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$ Umwandlung in ein Isomeres, das ebenfalls alkalilöslich ist und das auch eine Monoacetylverbindung bildet. Seine Alkalisalze besitzen aber nicht mehr die ausgesprochene Krystallisationsfähigkeit und die tiefe Farbe wie die der Ausgangsverbindung.

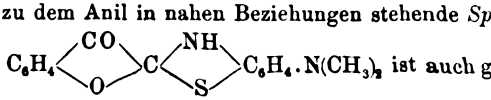
Zu den Eigenarten, die der Oxindigo gegenüber dem Schwefel- und dem Stickstoffisologen zeigt, gehört noch die Eigenschaft, leicht primäre Amine zu binden. Unseres Wissens hat man ähnliches bisher nur bei einem gemischten indigoiden Farbstoff, dem Gallorubin[2]), beobachtet, das auch einen Cumaranonrest enthält. Wie dort, so erfolgt auch beim Oxindigo die Anlagerung des

[1]) Bei einem solchen Schluß kann man aber leicht fehl gehen, wie z. B. ein Vergleich des *2-Thionaphthen-2-cumaronindigos* und des *Benzalcumaranons* dartut. In der Benzalverbindung erweist sich der Cumaranonring recht beständig gegen Alkali, in der indigoiden Verbindung dagegen wird er leicht gespalten.

Cumarandion geht schon an der Luft in *o-Oxybenzoylameisensäure* über. In dem sich von ihm ableitenden *Anil*



wird dagegen der Cumaranonring erst durch Alkalien aufgespalten, und das freie Spaltungsprodukt geht sofort wieder in die Ringverbindung über. Das zu dem Anil in nahen Beziehungen stehende *Spiran* von der Formel

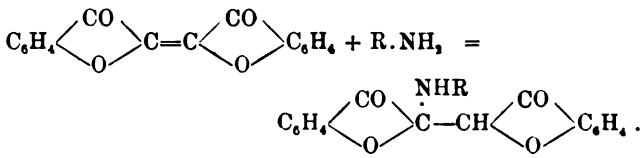


ist auch gegen Alkalien ganz beständig.

[2]) W. Feuerstein und K. Brass, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 827 (1904).

Digitized by Google

Amins an der mittleren Doppelbindung, entsprechend dem Schema:



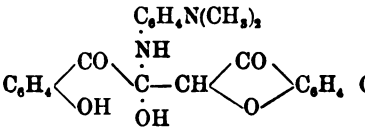
Um eine Addition an eine der Carbonylgruppen kann es sich nicht handeln, denn die so entstehende Verbindung müßte leicht in ein Anil übergehen, was aber nicht der Fall ist.

Unter dem Einfluß von Mineralsäuren zerfallen die Aminanlagerungsprodukte schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch wieder in Oxindigo und primäres Amin.

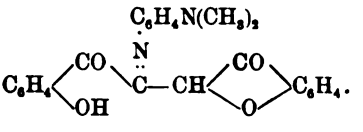
Eingehender untersucht haben wir die Verbindung, die aus *Oxindigo* und *p-Amidodimethylanilin* entsteht, und die schon darum größeres Interesse verdient, weil sie sich identisch erwies mit dem eingangs erwähnten Einwirkungsprodukt von *3-Cumaranon* auf *Cumarandion-2-*[*p-dimethylamidoanil*], dem die Formel II zukommt und das als Zwischenprodukt bei der Darstellung des Oxindigos von Bedeutung ist. In wäßrigen Alkalien löst sich die Verbindung auf und zwar viel leichter als der Oxindigo. Doch erleidet sie, in auffälligem Gegensatz zu diesem, dabei keine tiefer greifende Veränderung, auch dann nicht, wenn man die alkalische Lösung einige Zeit erhitzt. Beim Ansäuern wird vielmehr die unveränderte Verbindung zurückerhalten. Der Grund für die Beständigkeit gegenüber Alkalien, im Vergleich zu der indigoiden Verbindung, ist der, daß in dem Additionsprodukt, nach dem Verschwinden der die beiden Cumaranonringe verknüpfenden doppelten Bindung, nur der eine Ring leicht aufspaltbar geblieben ist, und zwar der mit dem Aminrest beladene. Dabei muß zunächst eine Verbindung von der Formel a) entstehen, die aber unter Abspaltung von Wasser sofort in das Anil b) übergeht:

Digitized by Google

a)



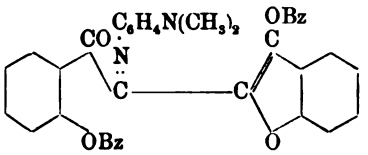
b)



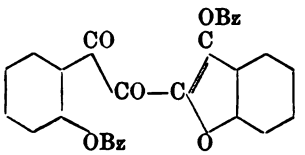
In Form der Dibenzoylverbindung (IX) haben wir das Spaltungsprodukt fassen können. Durch Mineralsäuren wird diese in *p-Amidodimethylanilin* und in das Dibenzoat von der Formel X zerlegt, entsprechend der Gleichung:

$$C_{38}H_{28}O_6N_2 + H_2O = C_{30}H_{24}O_7 + H_2N.C_6H_4.N(CH_3)_2.$$

IX.

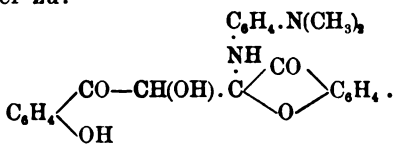


X.



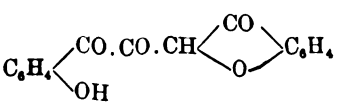
Bz = $C_6H_5.CO$

Würde in der Verbindung, der die Formel II zukommt, im Gegensatz zu der oben gemachten Annahme der nicht mit dem Aminrest verknüpfte Cumaranonring aufgespalten, dann käme dem Spaltungsprodukt die folgende Formel zu:



Anilbildung unter Abspaltung von Wasser ist jetzt aber nicht möglich, und die Dibenzoylverbindung hätte die Zusammensetzung $C_{38}H_{30}O_7N_2$, während wir sie als $C_{38}H_{28}O_6N_2$ ermittelten, entsprechend dem Formelbild IX.

Versuche, aus dem durch Hydrolyse entstandenen Dibenzoat $C_{30}H_{24}O_7$ (X) durch Verseifung die freie Verbindung



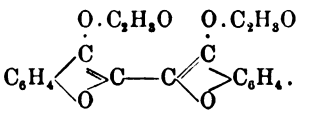
Digitized by Google

zu erhalten, was sich bei der entsprechenden Dibenzoylverbindung aus der Reihe des *2-Thionaphthen-2-cumaron-indigos* ermöglichen läßt[1]), hatten nicht den gewünschten Erfolg. Durch Alkalien werden tiefergreifende Zersetzungen hervorgerufen. Die Verseifung geht aber auch bereits beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von krystallisiertem Natriumacetat vor sich. Hierbei tritt aber gleichzeitig Ringschließung ein und es entsteht der *Oxindigo*. Dieser bildet sich auch aus den Benzoylderiderivaten IX und X, wenn man ihre Lösungen in konz. Schwefelsäure einige Minuten sich selbst überläßt.

Experimenteller Teil.

I. Derivate des Oxindigos.

3,3'-Diacetoxy-2,2'-biscumaron
(Diacetat des Oxindigoweiß),



Zu einer Lösung von 1 Tl. Oxindigo in 10 Tln. Essigsäureanhydrid gibt man nach und nach 3 Tle. Zinkstaub, kocht eine Minute lang, gibt dann 5 ccm Eisessig hinzu, kocht nochmals auf und filtriert. Der Rückstand wird wiederholt mit Eisessig ausgezogen und die vereinigten Filtrate mit viel Wasser versetzt. Das ausfallende Diacetat krystallisiert man zur Reinigung aus ganz wenig Eisessig um und erhält es so in Form feiner Nadeln, die bei 221° schmelzen, aber schon bei 210° anfangen zusammenzusintern. Schwer löslich in Benzin, leichter in Alkohol, Benzol und in Eisessig, leicht in Chloroform.

0,1334 g gaben 0,3356 CO_2 und 0,0474 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{14}O_6$	Gef.
C	68,55	68,61
H	4,03	3,98

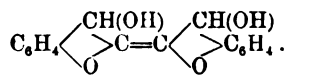
[1]) Vgl. die folgende Abhandlung.

Digitized by Google

In konz. Schwefelsäure löst sich das Diacetat mit schwach gelbroter Farbe. Beim Stehen wird die Farbe dunkler und es tritt Zersetzung ein. Gegen wäßriges Alkali ist die Verbindung ziemlich widerstandsfähig, von alkoholischem Kali wird sie aber gelöst. Aus der gelbroten Lösung fällt beim Ansäuren kein Niederschlag mehr aus, es scheinen also weitergehende Spaltungen eingetreten zu sein.

Versetzt man die heiße Eisessiglösung der Diacetylverbindung, die farblos ist, mit einem Tropfen verdünnter Salpetersäure, dann färbt sie sich augenblicklich gelb, und auf Wasserzusatz fällt *Oxindigo* aus.

3,3'-Dioxy-2,2'-dehydro-2,2'-biscumaran,



1 Tl. Oxindigo wird mit 20 Tln. Eisessig angerührt, 3 Tle. Zinkstaub hinzugegeben und das Ganze eine Minute lang gekocht. Die bräunlich gelbe Lösung filtriert man von dem Zinkschlamm ab, kocht diesen noch einigemal mit Eisessig aus und fällt aus den vereinigten Filtraten das Reaktionsprodukt durch Zusatz von Wasser. Der zunächst etwas klebrige Niederschlag wird bei längerem Stehen fest. Nimmt man ihn in ganz wenig Eisessig auf und läßt die Lösung mehrere Tage stehen, dann scheidet sich die Dioxyverbindung in derben, gelben, prismatischen Krystallen aus, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus wenig Eisessig fast farblos sind und bei 119° schmelzen. In Benzol leicht löslich, etwas schwerer in Eisessig, mäßig in Alkohol, ziemlich schwer in Benzin.

0,1030 g gaben 0,2710 CO_2 und 0,0433 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_4$	Gef.
C	71,62	71,75
H	4,51	4,70

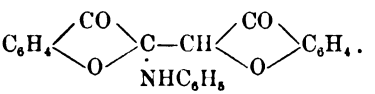
Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe. Gegen Soda ist sie beständig.

Digitized by Google

Von Natronlauge, namentlich bei Gegenwart von Alkohol, wird sie aber gelöst. Die Lösung ist zuerst schwach gelb gefärbt, sie wird aber sehr rasch dunkler und bei längerem Stehen erscheint sie dunkelrot, so wie die alkalischen Lösungen des *3-Cumaranons*, wenn sie längere Zeit an der Luft gestanden haben. Auf Zusatz von Salzsäure fällt ein flockiger, orangefarbener Niederschlag aus, der in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe löslich ist.

Im Gegensatz zu dem vorher beschriebenen Diacetat ließ sich die Dioxyverbindung nicht zum Oxindigo zurück oxydieren.

3,3'-Diketo-2-anilido-2,2'-biscumaran,



Ein Gemisch von 1 Tl. Oxindigo, 0,6 Tln. Anilin und 40 Tln. Benzol wird so lange im Sieden gehalten, bis aller Oxindigo in Lösung gegangen ist und die Lösung eine klare, hellrote Farbe angenommen hat. Dann setzt man Benzin bis zur beginnenden Trübung hinzu und läßt zur Krystallisation über Nacht stehen. Das rötlichgelb gefärbte Rohprodukt wird zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält es so in gelben, verfilzten Nadeln, die bei 209° schmelzen. Bei 200° tritt bereits schwaches Sintern ein. Leicht löslich in Chloroform und in Eisessig, schwerer in Benzol und in Alkohol, schwer in Benzin.

0,0614 g gaben 0,1665 CO_2 und 0,0242 H_2O.
0,2428 g „ 8,1 ccm Stickgas bei 20° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{15}O_4N$	Gef.
C	73,92	73,95
H	4,23	4,40
N	3,93	3,86

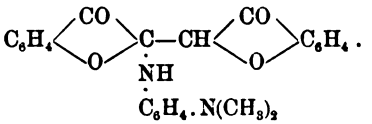
In Alkali löst sich die Anilidoverbindung. Aus der gelben Lösung wird sie beim Ansäuren mit Essigsäure wieder unverändert ausgefällt. Verteilt man die Verbindung in etwas Eisessig und versetzt mit einem Tropfen konz. Salzsäure, dann tritt Zerfall ein in Anilin, das als

Digitized by Google

salzsaures Salz gelöst bleibt und in Oxindigo, der sich krystallin abscheidet.

Aus der braunen Lösung in konz. Schwefelsäure fällt auf Wasserzusatz nicht der Oxindigo aus, sondern ein in Alkohol leicht lösliches, grünlichgelbes Produkt.

3,3'-Diketo-2-[p-dimethylamidoanilido]-2,2'-biscumaran,

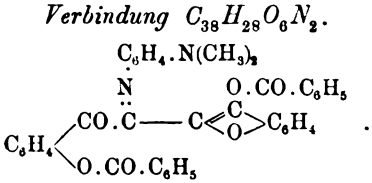


Diese Verbindung entsteht in ähnlicher Weise wie das oben beschriebene Anilid, wenn man das Anilin durch *p-Amidodimethylanilin* ersetzt.

0,5 g *Oxindigo* versetzt man mit 12 ccm Toluol und 0,4 g *p-Amidodimethylanilin*, erhitzt zum Sieden, kocht 2 Stunden und läßt dann über Nacht stehen. Das Reaktionsprodukt wird dann abfiltriert, mit wenig Alkohol ausgezogen und aus Benzol-Benzin oder aus Alkohol umkrystallisiert. Die sich ausscheidenden, bronzeglänzenden, prismatischen Krystalle schmelzen unter Zersetzung bei 203°.

Es ließ sich leicht die Identität des so gewonnenen Anlagerungsproduktes mit der früher von uns schon beschriebenen Verbindung $C_{24}H_{20}O_4N_2$ [1]) feststellen, die wir zuerst aus *Cumarandion-2-[p-dimethylamidoanil]* und *Cumaranon* erhalten hatten, und die mit Säuren in Oxindigo und p-Amidodimethylanilin zerfällt.

Verbindung $C_{38}H_{28}O_6N_2$.



Wird die vorher beschriebene Verbindung in Alkohol aufgeschlämmt und verdünnte Natronlauge zugegeben,

[1]) Fries und Hasselbach, a. a. O.

Digitized by Google

dann geht sie bei längerem Schütteln in Lösung. Durch Essigsäure wird aus dieser die unveränderte Verbindung wieder ausgefällt. Schüttelt man die alkalische Lösung mit Benzoylchlorid, dann treten zwei Benzoesäurereste an Stelle von Wasserstoff und es entsteht so die oben formulierte Verbindung. Sie scheidet sich zuerst in harzigen Klumpen ab, die aber beim Verreiben mit Alkohol zu einem feinkrystallinen, blauvioletten Pulver zerfallen. Krystallisiert man aus Benzol-Benzin um, dann erhält man derbe, nadelartige Gebilde, die schwarzen Oberflächenglanz besitzen, Schmelzp. 220°. Sehr schwer löslich in Benzin und in Äther, schwer in Alkohol, leichter in Benzol und in Eisessig, leicht in Chloroform.

I. 0,1523 g gaben 0,4110 CO_2 und 0,0635 H_2O.
II. 0,1726 g „ 0,4732 CO_2.
III. 0,2256 g „ 0,6186 CO_2.
0,2582 g gaben 10,2 ccm Stickgas bei 22° u. 734 mm Druck.
0,3180 g „ 12,8 ccm „ „ 18° „ 748 mm „ .
(II. und III. auf nassem Wege verbrannt.)

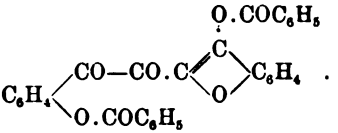
	Ber. für $C_{38}H_{28}O_6N_2$	Gef. I	II	III
C	74,96	73,50	74,77	74,78
H	4,64	4,66	—	—
N	4,62	4,42	4,64	—

Durch starke, wäßrige Säuren wird das Dibenzoat in Amidodimethylanilin und die nachher beschriebene Verbindung $C_{30}H_{18}O_7$ gespalten. Daraus folgt mit Sicherheit, daß Benzoyl nicht an Stickstoff gebunden ist.

In konz. Schwefelsäure löst sich die Dibenzoylverbindung leicht auf. Die hellrote Farbe der Lösung wird nach einiger Zeit dunkler. Auf Zusatz von Wasser fällt jetzt der *Oxindigo* aus und in Lösung verbleibt *p-Amidodimethylanilin*, das sich mittelst der Methylenblaureaktion leicht erkennen läßt.

Digitized by Google

Verbindung $C_{30}H_{18}O_7$,



Man verteilt einen Teil des vorher beschriebenen Dibenzoates in 6 Tln. Eisessig und gibt dann 2 Tle. konz. Salzsäure hinzu. Es geht zuerst alles mit gelber Farbe in Lösung, dann aber scheidet sich ein fein krystalliner, gelblich gefärbter Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren aus Methylalkohol oder aus Eisessig umkrystallisiert wird. Derbe, schwach gelb gefärbte Prismen, die bei 148° schmelzen. Schwer löslich in Benzin, leichter in Alkohol und in Eisessig, leicht in Benzol und in Chloroform.

0,1491 g gaben 0,4020 CO_2 und 0,0492 H_2O.
0,1419 g „ 0,3823 CO_2 „ 0,0470 H_2O.

	Ber. für $C_{30}H_{18}O_7$	Gef.	
C	73,45	73,53	73,47
H	3,70	3,69	3,71

Die hellrote Lösung der Verbindung wird beim Stehen dunkler, und auf Wasserzusatz scheidet sich jetzt *Oxindigo* ab. Durch alkoholisches Kali tritt Verseifung ein, man erhält eine gelbrote Lösung, aus der sich beim Ansäuern aber nichts ausscheidet. Wahrscheinlich sind tiefergehende Spaltungen erfolgt. Auch bereits durch Natriumacetat läßt sich die Verseifung bewirken. Man erhält dabei aber nicht die freie Oxyverbindung, sondern den *Oxindigo*:

0,7 g des Dibenzoates werden in 30 ccm Alkohol gelöst, zur siedenden Flüssigkeit 2 g krystallisiertes Natriumacetat gegeben und das Ganze etwa 7 Minuten gekocht. Die Lösung färbt sich himbeerrot, und nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung von Krystallen, die aus einem Gemisch von Natriumbenzoat und reinem Oxindigo bestehen, das man mit Wasser trennt.

Digitized by Google

anhaftender Lauge befreien. Gef. Na 9,12 Proz. Ber. für Mononatriumsalz 8,00 Proz.

Monoacetylverbindung. Mit Anhydrid und konzentrierter Schwefelsäure dargestellt. Aus Eisessig krystallisiert sie in zinnoberroten, glänzenden Krystallen, die bei 225° zu sintern beginnen und bei 242° geschmolzen sind.

0,1215 g gaben 0,3121 CO_2 und 0,0435 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{12}O_5$	Gef.
C	70,11	70,05
H	3,92	4,01

In konz. Schwefelsäure löst sich das Acetat mit der gleichen violetten Farbe, wie die freie Verbindung. Durch Alkali wird es leicht verseift.

Aufarbeitung der Eisessigmutterlauge. Die bei der Darstellung der oben beschriebenen Verbindung gewonnene Eisessigmutterlauge wird auf dem Wasserbad eingedampft, bis der Eisessig vertrieben ist. Die zurückbleibende sirupöse Masse wird mehrmals mit verdünnter Sodalösung ausgezogen. Sie wird dann fest.

Die filtrierte sodaalkalische Lösung säuert man mit starker Salzsäure an und äthert dann mehrmals aus, bis der Äther keinen Rückstand mehr hinterläßt. Beim Abdunsten des Äthers hinterbleibt ein dicker, gelber Krystallbrei, den man zum Trocknen auf Ton streicht. Aus Benzol umkrystallisiert schmilzt die Verbindung bei 43°. Mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure gibt sie eine tief dunkelblaue Färbung (Indopheninreaktion). Es handelt sich um die *o-Oxybenzoylameisensäure.*

Der in Soda unlösliche Teil des Reaktionsproduktes enthält noch etwas von der Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$, was sich an der Farbe der alkalischen Lösung und der in konz. Schwefelsäure zu erkennen gibt. Es ist uns bisher nicht gelungen, aus dem schmutzig-braunen amorphen Produkt eine charakteristische Verbindung abzuscheiden.

Aus 4 g Oxindigo erhielten wir 2,2 g der Verbindung $C_{10}H_{10}O_4$ (Rohprodukt), 0,9 g o-Oxybenzoylameisen-

Digitized by Google

säure und 0,8 g des sodaunlöslichen braunen Produktes. Nach der in der Einleitung gegebenen Gleichung müßten entstehen 2,02 g, 1,27 g und 1,15 g.

Isomere Verbindung $C_{16}H_{10}O_4$.

Wird die vorher beschriebene Verbindung in wenig frisch destilliertem Nitrobenzol gelöst und die Lösung kurze Zeit im Sieden gehalten, dann schlägt die dunkelrote Farbe der Flüssigkeit plötzlich in eine gelbrote um. Die noch warme Lösung wird mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt und dann einige Zeit stehen gelassen. Es scheiden sich schöne, rubinartig gefärbte, derbe Krystalle aus, die verrieben gelbe Farbe zeigen. Manchmal erhält man statt der derben Krystalle goldglänzende, feine Blättchen. Reinigen läßt sich die Verbindung am besten durch Lösen in Nitrobenzol und Fällen mit Alkohol. Sie beginnt bei 216° zu sintern und schmilzt bei 223°. In Benzin, Alkohol und in Benzol ist sie sehr schwer löslich, etwas leichter in Eisessig und noch leichter in Nitrobenzol.

0,1222 g gaben 0,3236 CO_2 und 0,0427 H_2O.
0,1320 g „ 0,3479 CO_2 „ 0,0442 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{10}O_4$	Gef.	
C	72,16	72,22	71,88
H	3,79	3,91	3,75

Die Lösung der Verbindung in konz. Schwefelsäure ist genau so gefärbt (violett) wie die der isomeren Verbindung. Eine Umwandlung in diese findet aber nicht statt. Auf Wasserzusatz fällt die unveränderte Substanz wieder aus. Alkalien lösen mit brauner Farbe. Die Salze zeigen keine besondere Neigung zur Krystallisation.

Monoacetylverbindung. Sie wird am besten mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewonnen. Aus Alkohol erhält man sie in schönen, citronengelben Krystallen, die bei 153—154° schmelzen.

0,1242 g gaben 0,3195 CO_2 und 0,0423 H_2O.

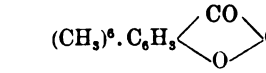
Digitized by Google

	Ber. für $C_{18}H_{12}O_5$	Gef.
C	70,11	70,16
H	3,92	3,81

In konz. Schwefelsäure löst sich das Acetat mit der gleichen Farbe wie die ursprüngliche Verbindung. Alkalien verseifen es leicht.

III. 6,6'-Dimethyl-2,2'-biscumaronindigo und Derivate.

6-Methylcumarandion-2-[p-dimethylamidoanil],



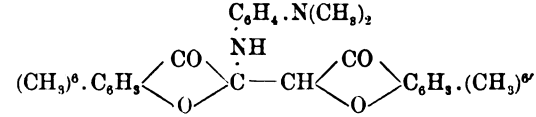
Dieses Anil wurde durch Kondensation von *6-Methylcumaranon* mit *p-Nitrosodimethylanilin* unter dem Einfluß verdünnten Alkalis gewonnen. Wir verfuhren dabei genau so wie bei der Darstellung des entsprechenden Anils aus Cumaranon.[1])

Aus Benzol krystallisiert die Verbindung in großen, prismatischen Krystallen, die blauschwarzen Oberflächenglanz zeigen. Rote Krystalle erhält man aus Alkohol. Das in gepulvertem Zustand dunkelrot gefärbte Anil schmilzt bei 152°. In Benzol ziemlich leicht löslich, schwerer in Alkohol, schwer in Benzin.

0,1233 g gaben 11,1 ccm Stickgas bei 17° und 727,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{16}N_2O_2$	Gef.
N	10,00	10,13

6,6'-Dimethyl-2-[p-dimethylamidoanilido]-2,2'-biscumaranon,



Zu einer Lösung von 2 g des vorher beschriebenen Anils in 14 ccm Xylol gibt man eine Lösung von 1,6 g *6-Methylcumaranon* in 6 ccm Xylol und kocht dann 5 Stunden lang. Läßt man über Nacht kalt stehen, dann scheiden sich braunrote Kryställchen ab, die man

[1]) Fries und Hasselbach, a. a. O.

Digitized by Google

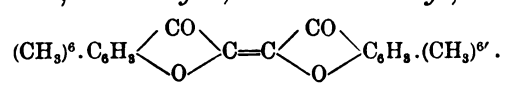
absaugt und gut mit Alkohol nachwäscht. Zur Reinigung wird das Reaktionsprodukt fein gepulvert, mit Alkohol aufgeschlämmt, dann mit verdünnter Natronlauge ($^2/_1$-normal) kräftig durchgeschüttelt, bis sich nichts mehr löst, die Lösung filtriert und aus dem Filtrat mit Essigsäure die Anilidoverbindung wieder abgeschieden. Das so gewonnene, gut getrocknete Produkt krystallisiert aus Benzol-Benzin in rotbraunen, glänzenden Nädelchen, die bei 245° unter Zersetzung schmelzen. In Eisessig ziemlich leicht löslich, etwas schwerer in Benzol, schwer in Alkohol und sehr schwer in Benzin.

0,1574 g gaben 9,6 ccm Stickgas bei 16° und 725 mm Druck.

	Ber. für $C_{26}H_{24}N_2O_4$	Gef.
N	6,54	6,87

Alkalien lösen die Verbindung mit rotbrauner Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rötlichgelb gefärbt. Wasser fällt daraus aber nicht mehr die unveränderte Verbindung, sondern den *Dimethyloxindigo.* Auch mit Salzsäure erfolgt Spaltung in *p-Amidodimethylanilin* und die indigoide Verbindung.

6,6'-Dimethyl-2,2'-biscumaronindigo,



Eine Aufschlämmung der vorher beschriebenen Verbindung in Eisessig versetzt man nach und nach mit konz. Salzsäure, bis alles mit braungelber Farbe in Lösung gegangen ist. Nach einiger Zeit scheidet sich der Dimethyloxindigo als gelber, feinkrystallinischer Niederschlag ab. Man versetzt dann mit viel Wasser, um gleichzeitig ausgeschiedenes salzsaures p-Amidodimethylanilin wieder in Lösung zu bringen, filtriert den Dimethyloxindigo ab und krystallisiert ihn zur Reinigung aus Xylol um, in dem er sich mäßig schwer löst. Er scheidet sich in gelben, derben Nädelchen ab. In Alkohol, Aceton, Benzol und in Chloroform ist er schwer

Digitized by Google

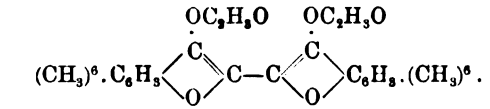
löslich, etwas leichter in Eisessig. Vorsichtig erhitzt sublimiert er. Im Röhrchen schmilzt er bei 296° unter Zersetzung.

0,1502 g gaben 0,4066 CO_2 und 0,0574 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_4$	Gef.
C	73,95	73,83
H	4,14	4,28

Aus der bräunlichroten Lösung in konz. Schwefelsäure fällt der Dimethyloxindigo auf Wasserzusatz wieder unverändert aus. Gegen Alkalien ist er ebensowenig widerstandsfähig wie der einfache Oxindigo.

6,6'-Dimethyl-3,3'-diacetoxy-2,2'-biscumaron,



Das Diacetat entsteht aus dem Dimethyloxindigo bei der Reduktion mit Zinkstaub in Gegenwart von Essigsäureanhydrid.

Die Bedingungen werden genau so gewählt, wie bei der Darstellung der eingangs beschriebenen, methylfreien Verbindung.

Aus Eisessig umkrystallisiert, bildet die Verbindung feine, weiße Nädelchen, die bei 205° schmelzen. In Benzol und in Eisessig ist sie ziemlich leicht löslich, schwerer in Alkohol, schwer in Benzin, sehr leicht in Chloroform.

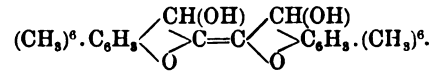
0,1234 g gaben 0,3153 CO_2 und 0,0539 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{18}O_6$	Gef.
C	69,81	69,68
H	4,80	4,89

Wird die heiße Eisessiglösung des Diacetats mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure versetzt, dann färbt sie sich sofort tief gelb, und nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung kleiner, gelber Krystalle des Dimethyloxindigos.

Digitized by Google

6,6'-Dimethyl-3,3'-dioxy-2,2'-dehydro-2,2'-biscumaran,



Man erhält diese Dioxyverbindung aus dem Dimethyloxindigo durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessiglösung. Wir hielten uns genau an die oben für die Gewinnung der einfachen Verbindung gegebenen Vorschrift.

Durch Umkrystallisieren aus wenig Eisessig erhält man das Reduktionsprodukt in schwach gelblich gefärbten, derben, glänzenden Prismen.

Es schmilzt bei 172°. In Eisessig und in Benzol löst es sich reichlich, etwas schwerer in Alkohol, schwer in Benzin.

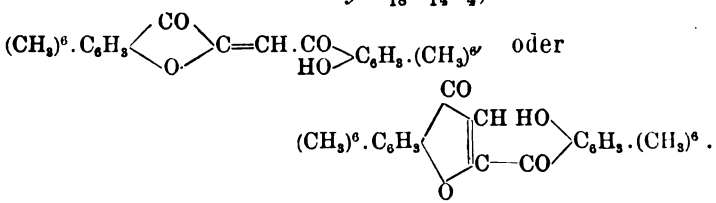
0,1386 g gaben 0,3696 CO_2 und 0,0678 H_2O.
0,1002 g „ 0,2680 CO_2 „ 0,0498 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{16}O_4$	Gef.	
C	72,94	72,73	72,94
H	5,44	5,47	5,56

Im Gegensatz zu dem vorher beschriebenen Reduktionsprodukt läßt sich die Dioxyverbindung nicht mehr zu dem Dimethyloxindigo zurückoxydieren. Wir haben es jedenfalls vergeblich versucht unter Verwendung von Salpetersäure, Chromsäure, Wasserstoffsuperoxyd, Bleisuperoxyd, Chlor und unterchloriger Säure als Oxydationsmittel.

Die mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellte Diacetylverbindung schmilzt, nach dem Umkrystallisieren aus Benzin, bei 137°.

Verbindung $C_{18}H_{14}O_4$,



Die Verbindung entspricht dem aus Oxindigo mittelst Salzsäure entstehenden Umwandlungsprodukt $C_{16}H_{10}O_4$.

Digitized by Google

Wie dieses erhält man sie, wenn man den 6,6'-Dimethyloxindigo mit Eisessig-Chlorwasserstoff im geschlossenen Rohr 5 Stunden lang auf Wasserbadtemperatur erhitzt. Aus der braunroten Lösung scheiden sich beim Erkalten rotbraune, glänzende Nädelchen mit blauschwarzem Oberflächenglanz aus. Das Reaktionsprodukt wird in der bei der entsprechenden einfachen Verbindung angegebenen Weise über das in prächtigen roten, goldglänzenden Krystallen erhältliche Natriumsalz gereinigt. Es ist in Eisessig löslicher als das methylfreie Derivat und läßt sich aus diesem Lösungsmittel bequem umkrystallisieren. Man erhält es so in dunkelroten, kleinen, derben Krystallen, die bei 235° zu sintern beginnen und bei 246° unter Zersetzung schmelzen.

0,0844 g gaben 0,2278 CO_2 und 0,0361 H_2O.
0,1235 g „ 0,3302 CO_2 „ 0,0532 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4$	Gef.	
C	73,44	73,61	72,92
H	4,80	4,79	4,82

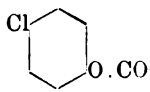
Die Lösung der Verbindung in konz. Schwefelsäure ist blaurot gefärbt.

Wird die Eisessig-Salzsäuremutterlauge der Verbindung $C_{18}H_{14}O_4$ in der früher beschriebenen Weise aufgearbeitet, dann erhält man als weiteres Reaktionsprodukt der Salzsäureeinwirkung die *4-Methyl-2-oxybenzoylameisensäure*

IV. 5,5'-Dichlor-2,2'-biscumaronindigo.

Das zur Darstellung des Dichloroxindigos nötige *5-Chlorcumaranon* war noch nicht bekannt. Wir stellten es aus dem *5-Chlor-2-oxy-ω-chloracetophenon* durch Abspaltung von Salzsäure dar.

p-Chlorphenolchloracetat,



Ein Gemisch von 100 g p-Chlorphenol mit 125 g Monochloracetylchlorid wird 5 Stunden am Rückfluß-

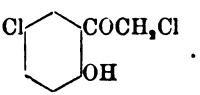
Digitized by Google

kühler auf 130—140° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt. Bei 45 mm Druck geht das *p-Chlorphenolchloracetat* bei 181° über. Ausbeute 150 g. Schmelzp. 36°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,1466 g gaben 0,2054 AgCl.

	Ber. für $C_8H_6O_2Cl_2$	Gef.
Cl	34,60	34,64

5-Chlor-2-oxy-ω-chloracetophenon,



Unter guter Kühlung versetzt man 130 g p-Chlorphenolchloracetat nach und nach mit 370 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid. Das Ganze wird dann 5 Stunden lang im Ölbad auf 140—150° erhitzt. Die Reaktion geht unter starkem Aufschäumen und starker Salzsäureentwicklung vor sich. Zur erkalteten Masse gibt man, unter gleichzeitiger Außenkühlung, fein zerstoßenes Eis, bis keine Reaktion mehr bemerkbar ist. Das *5-Chlor-2-oxy-ω-chloracetophenon* wird mit Wasserdämpfen übergetrieben. Man erhält es so als hellgelbe Krystallmasse, die zur Weiterverarbeitung ausreichend rein ist. Aus Benzin läßt sich die Verbindung bequem umkrystallisieren. Es scheiden sich rein weiße, lange, spröde Nadeln ab, die bei 65° schmelzen. Leicht löslich in Benzol und in Eisessig, schwerer in Benzin und in Alkohol.

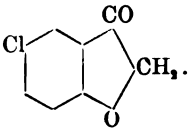
0,1554 g gaben 0,2160 AgCl.

	Ber. für $C_8H_6O_2Cl_2$	Gef.
Cl	34,60	34,37

Die Verbindung gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Lösung, aus der auf Wasserzusatz das unveränderte Produkt wieder ausfällt. Mit Alkalien tritt Lösung unter gleichzeitiger Zersetzung ein; die Lösung ist zuerst gelb, später gelbrot gefärbt.

Digitized by Google

5-Chlor-3-cumaranon,



Zu einer siedenden Lösung von 50 g *5-Chlor-2-oxy-ω-chloracetophenon* in 300 ccm Alkohol gibt man 35 g krystallisiertes Natriumacetat und kocht einige Male auf, bis eine kräftige Abscheidung von Natriumchlorid erfolgt. Beim Eingießen in Wasser scheidet sich das Chlorcumaranon in hellgelben Flocken aus. Zur Reinigung krystallisiert man es aus Alkohol um, aus dem es sich in Blättchen abscheidet. Schmelzp. 117°. Leicht löslich in Benzol und in Chloroform, schwerer in Eisessig, Alkohol und in Benzin, die sich zum Umkrystallisieren eignen, schwer löslich in Petroläther.

0,1536 g gaben 0,3214 CO_2 und 0,0433 H_2O.
0,1432 g „ 0,1705 AgCl.

	Ber. für $C_8H_5O_2Cl$	Gef.
C	56,98	57,08
H	2,99	3,15
Cl	21,04	20,77

In konz. Schwefelsäure löst sich Chlorcumaranon mit hellroter Farbe, die Lösung zeigt olivgrüne Fluorescenz. Gegen Alkali verhält es sich ganz so, wie *3-Cumaranon.*

2-Benzal-5-chlor-3-cumaranon. Eine Lösung äquimolekularer Mengen Chlorcumaranon und Benzaldehyd in 20 Tln. Alkohol wird nach Zusatz von 4 Tln. konz. Salzsäure so lange gekocht, bis die Abscheidung des Benzalchlorcumaranons beginnt. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es hellgelbe, glänzende, feine Nadeln, die bei 169° schmelzen.

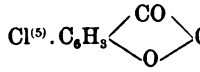
0,1683 g gaben 0,0930 AgCl.

	Ber. für $C_{15}H_9O_2Cl$	Gef.
Cl	13,82	13,66

Gegen wäßriges und gegen alkoholisches Alkali ist die Benzalverbindung sehr beständig. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit rötlichgelber Farbe.

Digitized by Google

5-Chlorcumarandion-2-[p-dimethylamidoanil],

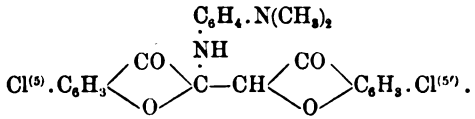


Dieses Anil wurde, vom *5-Chlor-3-cumaranon* ausgehend, in der gleichen Weise dargestellt wie die chlorfreie[1]) Verbindung aus Cumaranon. Aus Benzol krystallisiert es in roten, weichen, goldglänzenden Nädelchen, die bei 168—169° schmelzen. Zeigt ähnliche Löslichkeiten wie die chlorfreie Verbindung, auch das Verhalten gegen Alkali und Schwefelsäure ist das gleiche.

0,1516 g gaben 0,0717 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{13}O_2N_2Cl$	Gef.
Cl	11,80	11,70

2-[p-Dimethylamidoanilido]-5,5'-dichlor-2,2'-biscumaranon,



Eine Lösung von 10 g des vorher beschriebenen Anils und 6 g *5-Chlorcumaranon* in 85 ccm Toluol wird 5 Stunden lang gekocht. Bleibt die erkaltete Flüssigkeit über Nacht stehen, dann scheiden sich braunrote Nädelchen aus, die man absaugt und mit Benzin auswäscht. Das Reaktionsprodukt ist nicht einheitlich. Neben dem oben formulierten Anilid ist eine stickstofffreie Verbindung entstanden. Durch Auskochen mit Benzol lassen sich die beiden trennen, denn die zuletzt genannte ist darin nur sehr schwer löslich. Setzt man zur Benzollösung Alkohol und läßt mehrere Stunden stehen, dann scheidet sich das Anilid in braunroten Nädelchen aus. Es schmilzt bei 214° unter Zersetzung, sintert aber bereits bei 210°. In Alkohol und in Eisessig ist es schwer löslich, mäßig in Benzol.

0,1512 g gaben 8,1 ccm Stickgas bei 17° und 737 mm Druck.

[1]) Fries u. Hasselbach, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 124 (1911).

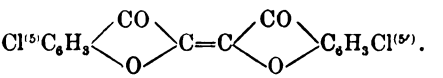
Digitized by Google

	Ber. für $C_{24}H_{16}O_4Cl_2N_2$	Gef.
N	5,97	6,12

In Alkalien, namentlich bei Gegenwart von Alkohol, löst sich die Anilidoverbindung auf, und Essigsäure fällt aus diesen Lösungen das unveränderte Anilid wieder aus. Mit Mineralsäure zerfällt sie in Dichloroxindigo und p-Amidodimethylanilin.

Die Konstitution des neben dem Anilid entstehenden stickstofffreien Produktes[1]) haben wir bisher nicht ermitteln können. Zum Dichloroxindigo scheint es in keiner unmittelbaren Beziehung zu stehen.

5,5'-Dichlor-2,2'-biscumaronindigo
[5,5'-Dichloroxindigo].



Die vorher beschriebene Anilidoverbindung verteilt man in wenig Eisessig und gibt dann tropfenweise konz. Salzsäure hinzu. Zunächst tritt Lösung ein, dann aber scheidet sich der Dichloroxindigo in feinen, gelben Krystallen aus. Zur Trennung von beigemengtem salzsauren Amidodimethylanilin versetzt man mit viel Wasser, saugt ab und wäscht mit heißem Alkohol nach. Durch Umkrystallisieren aus Xylol erhält man die Verbindung rein in Form gelber Nädelchen, die bei 288° zu sintern beginnen und bei 320° geschmolzen sind. Die Löslichkeiten sind ähnlich wie beim Oxindigo.

0,0882 g gaben 0,0763 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_6O_4Cl_2$	Gef.
Cl	21,30	21,39

In konz. Schwefelsäure löst sich Dichloroxindigo mit braungelber Farbe. Gegen Alkali verhält er sich gerade so wie die chlorfreie Verbindung.

[1]) Näheres darüber findet man in der Dissertation von L. Schröder, Marburg 1913.

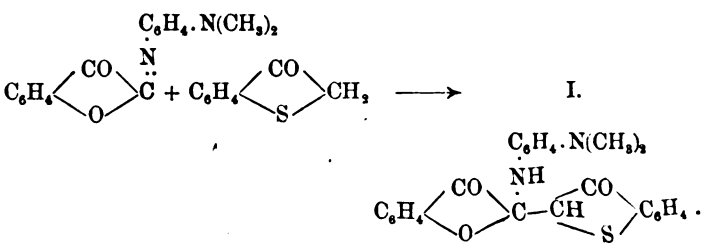
Digitized by Google

II. Zur Kenntnis des 2-Thionaphthen-2-cumaron-indigos;

von *K. Fries* und *E. Bartholomäus.*

Die geringe Widerstandsfähigkeit des *Oxindigos* gegen Alkalien[1]), verglichen mit anderen indigoiden Verbindungen, war zunächst rätselhaft. Es lag nun nahe, gemischte indigoide Verbindungen, die einen Cumaranonrest enthalten, zur Untersuchung mit heranzuziehen. Man durfte erwarten, daß der Verlauf der Reaktion bei der Einwirkung von Alkalien sich hier einfacher gestaltet, und daß man damit eine Antwort auf die Frage erhält, wie der Eingriff des Alkalis auf den Oxindigo in erster Reaktionsstufe erfolgt. In dieser Erwartung sahen wir uns nicht getäuscht.

Wir wählten zu unseren Versuchen den *2-Thionaphthen-2'-cumaronindigo* (II), den wir in ähnlicher Weise darstellten, wie den Oxindigo. *Cumarandion-2-[p-dimethylamidoanil]*[2]) wird in indifferenten Lösungsmitteln mit Oxythionaphthen in Umsetzung gebracht. Hierbei erhält man zunächst wieder ein Additionsprodukt der beiden Verbindungen, dem, aus noch zu erörternden Gründen, die Formel (I) zukommt, und das durch Mineralsäuren in *p-Amidodimethylanilin* und den gewünschten *Schwefel-Sauerstoffindigo* zerfällt.



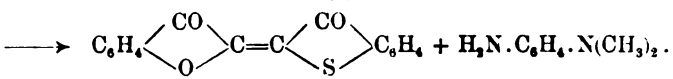
I.

[1]) Vgl. die vorstehende Abhandlung.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 124 (1910).

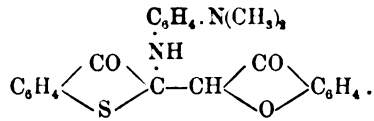
Digitized by Google

II.



Den gleichen Verlauf nimmt die Reaktion, wenn man auf das *Thionaphthenchinon-2-[p-dimethylamidoanil]*[1]) Cumaranon zur Einwirkung bringt und die durch Addition aus beiden sich bildende Verbindung mit Säuren spaltet. Auffällig erscheint hierbei zunächst die Tatsache, daß das Anlagerungsprodukt identisch ist mit dem aus Cumarandionanil und Oxythionaphthen entstehenden. Es kommt ihm also die Formel I zu, während man die isomere Verbindung von der Formel III erhalten müßte, ginge die Umsetzung regelrecht vor sich.

III.



Eine Erklärung für diese eigenartige Beobachtung ergibt sich ohne weiteres, wenn man annimmt, daß die stickstoffhaltige Verbindung gar kein Zwischenprodukt bei der Bildung des Schwefelsauerstoffindigos ist, daß dieser vielmehr zuerst entsteht und daß er in zweiter Reaktionsstufe das freigewordene Amin addiert.

Wenn nun auch die gemischte indigoide Verbindung, genau so wie der Oxindigo, in der Tat die Eigenschaft zeigt, leicht mit primären Aminen zusammenzutreten, und wenn mit *p-Amidodimethylanilin* hierbei auch wirklich die Verbindung der Formel I entsteht, so ist damit nicht die Unrichtigkeit unserer ersten Auffassung über ihre Bildung aus Cumarandionanil und Oxythionaphthen bewiesen. Wir glauben sogar, daß in allen Fällen, in denen indigoide Verbindungen nach Methoden entstehen, die der hier benutzten verwandt sind[2]), in erster

[1]) Pummerer, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1372 (1910).

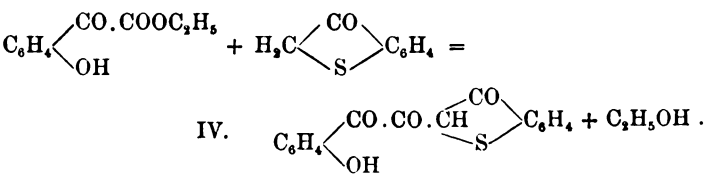
[2]) Ges. f. Chem. Ind., Basel, E. P. 11760 (1906); D. R. P. 190292. — Bezdzik und P. Friedländer, Monatsh. **29**, 362 1908); A. Felix und P. Friedländer, ebenda **31**, 65 (1910).

Digitized by Google

Linie sich ein der Verbindung I ähnliches Additionsprodukt bildet, das im allgemeinen aber rasch in den entsprechenden Indigo und ein Amin zerfällt. Nur ausnahmsweise zeigen solche Verbindungen eine etwas größere Beständigkeit.[1]) Zu den leicht zersetzlichen Verbindungen dieser Art wird auch die nach der Formel III zusammengesetzte gehören. Wenn man statt ihrer Zerfallsprodukte die isomere Verbindung I erhält, so ist das nach dem, was oben über das Verhalten des Schwefel-Sauerstoffindigos gegen Amine gesagt wurde, ohne weiters verständlich.

Der *2-Thionaphthen-2'-cumaranindigo*, der in gepulvertem Zustande ziegelrot gefärbt ist, wird, ähnlich dem Oxindigo, durch Alkalien unter Zersetzung gelöst. Er kommt also so wenig wie dieser als Küpenfarbstoff in Frage. So weitgehende Veränderungen wie bei dem Oxindigo treten hier, bei gemäßigter Einwirkung des Alkalis, aber nicht ein. Das Reaktionsprodukt steht noch in nahen Beziehungen zu dem gemischten Indigo und läßt sich leicht darin zurückverwandeln. Seine Konstitution ließ sich einwandfrei ermitteln, es kommt ihm die Formel IV zu; der Cumaranonring ist also unter dem Einfluß des Alkalis hydrolytisch aufgespalten worden. Auffällig ist es, daß die gleiche Spaltung auch beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren eintritt.

Synthetisch läßt sich die Verbindung leicht durch Kondensation des *Äthylesters* der *o-Oxybenzoylameisensäure* mit Oxythionaphthen erhalten:



IV.

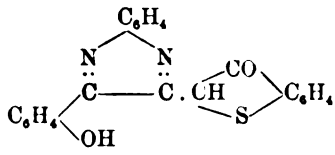
Als o-Diketon tritt sie mit *o-Phenylendiamin* unter Bildung eines *Chinoxalinderivates* (V) zusammen. Wird

[1]) Vgl. die vorige Abhandlung und W. Feuerstein und K. Brass, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 827 (1904).

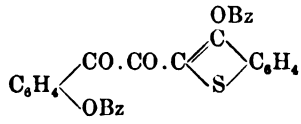
Digitized by Google

ihre alkalische Lösung mit Benzoylchlorid geschüttelt, dann entsteht eine Dibenzoylverbindung, die, wie gleich gezeigt wird, noch auf einem anderen Wege erhalten wurde und der die Formel VI zukommt.

V.



VI.



Bz = $C_6H_5.CO$

Beim Erhitzen des Spaltungsproduktes auf etwa 180° tritt Wasser aus, und man erhält den Schwefel-Sauerstoffindigo wieder zurück. Auch unter dem Einfluß konz. Schwefelsäure vollzieht sich diese Umwandlung.

Oxydiert man die Verbindung in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium, dann verhält sie sich dabei wie die *3-Oxythionaphthen-2-carbonsäure*; der am Oxythionaphthen haftende Rest wird abgespalten und es entsteht Thioindigo.

Zu den Eigenschaften des Oxindigos, die ihn gegenüber seinem Schwefel- und seinem Stickstoffisologen besonders auszeichnen, gehört seine Neigung, sich mit primären Aminen zusammenzulagern. Die gleiche Eigenschaft findet man, was wir schon erwähnten, auch bei dem *2-Thionaphthen-2-cumaronindigo* wieder. Genauer untersucht wurde auch in dieser Reihe das Einwirkungsprodukt von *p-Amidodimethylanilin* auf die gemischte indigoide Verbindung, das, wie bereits oben betont wurde, identisch ist mit der aus *Cumarandion-2-[p-dimethylamidoanil]* und *Oxythionaphthen* entstehenden Verbindung I.

Da sich aus dem Thioindigo derartige Additionsverbindungen nicht erhalten lassen, so war es von vornherein wahrscheinlich, daß der Aminrest an den Cumaranonring tritt, wie es die Formel I ausdrückt. Aus den im weiteren beschriebenen Umwandlungen der Verbindung folgt, daß damit das richtige getroffen ist.

Digitized by Google

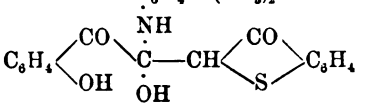
Wie das entsprechende Anlagerungsprodukt in der Reihe des Oxindigos, so löst sich die hier in Frage stehende Verbindung in Alkalien auf, und zwar bildet sie ein Dinatriumsalz, aus dem sich mit Benzoylchlorid ein Dibenzoylderivat $C_{38}H_{28}O_5N_2S$ erhalten läßt.

Durch verdünnte Säuren wird dieses im Sinne der folgenden Gleichung gespalten:

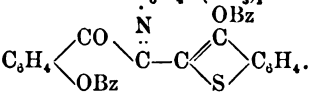
$$C_{36}H_{28}O_5N_2S + H_2O = H_2N.C_6H_4.N(CH_3)_2 + C_{30}H_{18}O_6S.$$

Daraus folgt zunächst einmal, daß Benzoyl nicht an Stickstoff gebunden ist. Weiter muß man annehmen, daß eine anilartige Verbindung vorliegt, sonst wäre die so leicht erfolgende Hydrolyse, wie sie die obige Gleichung wiedergibt, nicht zu verstehen. Da endlich das Spaltungsprodukt $C_{30}H_{18}O_6S$ identisch befunden wurde mit dem Dibenzoylderivat der Verbindung von der Formel IV, so läßt sich aus alledem der Schluß ziehen, daß bei der Einwirkung des Alkalis auf die Verbindung $C_{24}H_{20}O_3N_2S$ (I) eine Aufspaltung des Cumaranonringes an der Sauerstoffbrücke erfolgt, daß das so entstehende Spaltungsprodukt VII dann aber, unter Verlust von einem Molekül Wasser, sofort in ein Anil übergeht, von dem sich die fragliche Dibenzoylverbindung herleitet, der darum die Formel VIII zukommt.

VII.



VIII.



Bz = $C_6H_5.CO$.

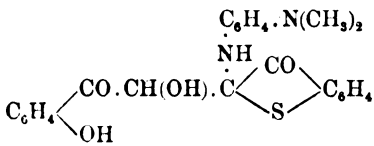
Die für das Anlagerungsprodukt von p-Amidodimethylanilin an den Schwefel-Sauerstoffindigo neben der Formel I zunächst noch in Betracht zu ziehende Formel III würde diesen Verhältnissen nicht gerecht. Da eine Aufspaltung des Oxythionaphthenringes unter dem Einfluß einer verdünnten Alkalilösung, noch dazu bei gewöhnlicher Temperatur, ganz ausgeschlossen ist, so käme für das mit Alkalien entstehende Reaktionsprodukt nur die

Digitized by Google

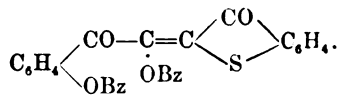
Formel IX in Frage. Ein davon abgeleitetes Dibenzoat hat aber die Zusammensetzung $C_{38}H_{30}O_6N_2S$, während das in Wirklichkeit erhaltene 1 Mol. Wasser weniger enthält. Die Formel III kann darum der Verbindung $C_{24}H_{20}O_3N_2S$ nicht zukommen, sondern nur die von vornherein als am wahrscheinlichsten angenommene I.

Dem aus der Verbindung von der Formel IV durch Benzoylierung hervorgehenden Dibenzoat $C_{30}H_{18}O_6S$ wurde oben die Formel VI zuerteilt, trotzdem die Entstehung einer Dibenzoylverbindung von der Formel X gerade so gut möglich erscheint. Die Bildung des Dibenzoates bei der Spaltung der Verbindung $C_{38}H_{28}O_5N_2S$ (VIII) mittelst Säuren läßt aber keine Zweifel an der Richtigkeit der zuerst angenommenen Formel zu.

IX.



X.



Bz = $C_6H_5.CO$.

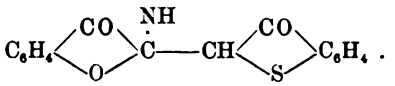
Wegen der Leichtlöslichkeit der Verbindung $C_{24}H_{20}O_3N_2S$ in Alkalien kann man nicht ohne weiteres den Gedanken von der Hand weisen, daß ihr gar nicht die Formel I zukommt, daß vielmehr bei ihrer Entstehung aus dem *Schwefel-Sauerstoffindigo* und dem *p-Amidodimethylanilin* das Amin bereits die Aufspaltung des Cumaranonringes bewirkt, und daß das so entstehende Reaktionsprodukt der Formel VII dann unter Abspaltung von Wasser in das dem Dibenzoat VIII zugrunde liegende Anil übergeht. Das kann aber nicht richtig sein, denn mit verdünnten Mineralsäuren dürfte dann nicht, wie es der Fall ist, der *Thionaphthencumaronindigo* (II) entstehen, vielmehr müßte man die Bildung des [*2-Oxybenzoyl*]-*2*-[*3-oxythionaphthenyl*]-*ketons* (IV) erwarten. Dieses kann auch nicht Zwischenprodukt sein, wenn sich die indigoide Verbindung bildet, denn wäßrige Säuren bewirken nicht diese Umwandlung, sie begünstigen vielmehr gerade den umgekehrten Vorgang.

Digitized by Google

Experimenteller Teil.

I. 2-Thionaphthen-2′-cumaronindigo und Derivate.

Verbindung $C_{24}H_{20}O_3N_2S$,



Eine Lösung von 5 g *Cumarandion-2-[p-dimethylamido-anil]*[1]) und 3 g *3-Oxythionaphthen* in 80 ccm Toluol wird 4 Stunden lang gekocht. Dann läßt man die Flüssigkeit über Nacht kalt stehen, saugt die ausgeschiedenen braunen Krystalle ab und reinigt sie durch Lösen in verdünnter Natronlauge (2n) und Wiederausfällen aus der filtrierten Lösung durch Essigsäure. Ausbeute 87 Proz. der Theorie. Versetzt man die Chloroformlösung des Reaktionsproduktes nach und nach mit Alkohol, dann scheiden sich rotbraune Nädelchen aus, die bei 220° unter Zersetzung und vorherigem Sintern schmelzen. Die Verbindung ist in Benzin und in Äther fast unlöslich, in Alkohol ist sie sehr schwer, in Benzol schwer und in Chloroform leicht löslich.

0,2232 g gaben 0,5656 CO_2 und 0,1033 H_2O.
0,2760 g „ 16,8 ccm Stickgas bei 13° und 722 mm Druck.
0,1313 g „ 0,0754 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{24}H_{20}O_3N_2S$	Gef.
C	69,18	69,12
H	4,84	5,18
N	6,75	6,90
S	7,70	7,88

Wird die bräunlich gelb gefärbte Lösung der Verbindung in konz. Schwefelsäure mit wenig Wasser versetzt, dann schlägt die Farbe nach Dunkelgrün um. Bei weiterem Wasserzusatz fällt *2-Thionaphthen-2-cumaron-indigo* in ziegelroten Flocken aus. Auch mit konz. Salzsäure tritt Spaltung in Amidodimethylanilin und die indigoide Verbindung ein.

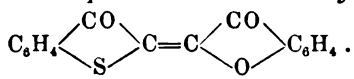
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 44, 126 (1911).

Digitized by Google

Schon in dem allgemeinen Teil wurde bemerkt, daß die hier beschriebene Verbindung auch aus *Thionaphthenchinon-2-[p-dimethylamidoanil]* und *3-Cumaranon* entsteht. Man verfährt dabei genau so wie in dem oben beschriebenen Beispiel.

Für die zunächst auffällige Tatsache, daß in beiden Fällen identische Produkte entstehen, ist im allgemeinen Teil eine Deutung gegeben worden.

2-Thionaphthen-2'-cumaronindigo,



Die vorher beschriebene Verbindung $C_{24}H_{20}O_3N_2S$ wird mit etwas Alkohol verrieben und dann mit einem Überschuß von 15 prozentiger Salzsäure einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei zerfällt sie in *p-Amidodimethylanilin*, das in Lösung geht, und in den *Schwefel-Sauerstoffindigo.* Diesen krystallisiert man zur Reinigung aus Eisessig um und erhält ihn so in schönen roten Nadeln, die einen schwachen, gelblichgrünen Oberflächenglanz zeigen. Größere Mengen der indigoiden Verbindung krystallisiert man besser aus Toluol um.

Der in gepulvertem Zustande ziegelrot gefärbte *2-Thionaphthen-2'-cumaronindigo* schmilzt bei 292°, sintert aber bereits bei 272°. Er ist in Benzin und in Äther so gut wie unlöslich, in Benzol und in Alkohol sehr schwer löslich, schwer in Eisessig, etwas leichter in Toluol und noch leichter in Xylol und in Chloroform. Die Lösungen sind rötlich gelb gefärbt.

0,2135 g gaben 0,5356 CO_2 und 0,0564 H_2O.
0,1223 g „ 0,1031 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_8O_3S$	Gef.
C	68,54	68,42
H	2,88	2,95
N	11,44	11,57

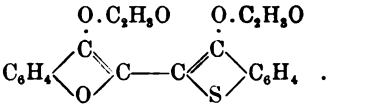
Aus der tief grün gefärbten Lösung in konz. Schwefelsäure wird der Schwefel-Sauerstoffindigo durch Wasser unverändert ausgefällt.

Digitized by Google

In kaltem wäßrigen Alkali ist er so gut wie unlöslich. Beim Erhitzen damit, namentlich bei Gegenwart von Alkohol, geht er aber allmählich in Lösung. Dabei wird der Cumaranring aufgespalten.

Wie der Oxindigo, so gibt auch die gemischte indigoide Verbindung mit primären Aminen Anlagerungsprodukte. Mit *p-Amidodimethylanilin* entsteht hierbei die oben beschriebene Verbindung $C_{24}H_{20}O_3N_2S$. 0,5 g *2-Thionaphthen-2'-cumaronindigo* und 0,4 g *p-Amidodimethylanilin* werden in 10 ccm Toluol gelöst und dann 4 Stunden gekocht. Beim Erkalten krystallisiert das Anlagerungsprodukt aus.

3,3'-Diacetoxy-2,2'-[cumaron-thionaphthen],



In 10 Tle. Essigsäureanhydrid trägt man 3 Tle. Zinkstaub und 1 Tl. Schwefel-Sauerstoffindigo ein und kocht so lange, bis sich der Indigo völlig gelöst hat. Man saugt dann heiß ab und spült mit siedendem Eisessig nach. Beim Erkalten krystallisiert das Diacetat in Form weißer Nadeln aus, die man nochmals aus Eisessig umkrystallisiert. Schmelzp. 193°. In Benzin und in Äther schwer löslich, leichter in Alkohol, Eisessig und in Benzol.

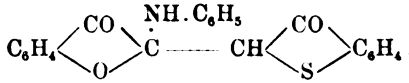
0,1584 g gaben 0,3795 CO_2 und 0,0568 H_2O.
0,1297 g „ 0,0802 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{20}H_{14}O_5S$	Gef.
C	65,54	65,34
H	3,85	4,01
S	8,76	8,49

Versetzt man die heiße Eisessiglösung des Diacetats mit wenig verdünnter Salpetersäure (1,2), dann färbt sich die Flüssigkeit rot, und beim Erkalten scheidet sich der Schwefel-Sauerstoffindigo aus. Mit konz. Schwefelsäure geht die Diacetylverbindung in Lösung. Diese färbt sich aber sofort tief grün, und auf Zusatz von Wasser fällt der gemischte Indigo aus.

Digitized by Google

Verbindung $C_{22}H_{15}O_3NS$.



Eine Lösung von 0,5 g *2-Thionaphthen-2'-cumaron-indigo* und 0,4 g Anilin in 10 ccm Toluol hält man 4 Stunden lang im Sieden. Das Toluol wird dann abgedunstet, der Rückstand mit Alkohol angerieben und, wenn er krystallinisch ist, abgesaugt. Zur weiteren Reinigung löst man das Reaktionsprodukt in verdünnter Natronlauge, filtriert von Ungelöstem ab und säuert das Filtrat mit Essigsäure an. Das flockig ausfallende Produkt wird gut getrocknet und dann aus Benzol-Benzin oder aus Alkohol umkrystallisiert. Derbe rubinrote Krystalle, die zwischen 170 und 173° unter Zersetzung schmelzen. In Benzol leicht löslich, in Benzin schwer, in Alkohol und in Eisessig mittelmäßig.

0,1335 g gaben 0,0812 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{22}H_{15}O_3NS$	Gef.
S	8,59	8,35

Von wäßrigem Alkali wird die Anilidoverbindung nur langsam aufgenommen, setzt man aber etwas Alkohol hinzu, dann tritt rasch Lösung ein. Aus der gelben Lösung wird durch Essigsäure wieder die unveränderte Verbindung gefällt.

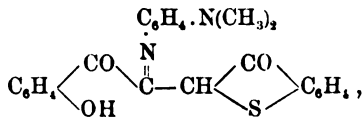
Konz. Schwefelsäure löst zunächst mit gelber Farbe, die aber sofort in Dunkelgrün umschlägt. Setzt man jetzt Wasser hinzu, dann fällt der Schwefel-Sauerstoff-indigo aus, und in der wäßrigen Lösung verbleibt schwefelsaures Anilin. Auch mit konz. Salzsäure zerfällt das Anlagerungsprodukt in den gemischten Indigo und die Base.

II. Umwandlungsprodukte der Verbindung $C_{24}H_{20}O_3N_2S$.

Die oben beschriebene Verbindung $C_{24}H_{20}O_3N_2S$ läßt sich, abgesehen von den dort erwähnten Bildungsweisen, auch aus dem *2-Thionaphthen-2'-cumaronindigo* durch An-

Digitized by Google

lagerung von *p-Amidodimethylanilin* erhalten. Ihre Löslichkeit in Alkalien ist mit einer Aufspaltung des Cumaranringes verknüpft. Es entsteht die Verbindung $C_{24}H_{20}O_3N_2S$, der die folgende Formel zukommt:



und deren Abkömmlinge im folgenden beschrieben sind. In freiem Zustand ließ sie sich nicht erhalten.

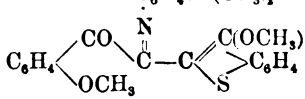
Dinatriumsalz, $C_{24}H_{18}O_3N_2SNa_2$.

Man bringt die Verbindung $C_{24}H_{20}O_3N_2S$ durch Verreiben mit Alkohol und Zusatz von Natronlauge in Lösung. Dann säuert man mit Essigsäure an, filtriert das sich ausscheidende, amorphe Produkt ab, löst es sofort wieder in wenig verdünnter Natronlauge (2n) auf, filtriert und läßt das Filtrat über Nacht stehen. Das Natronsalz scheidet sich dann in derben, braunen Nadeln ab, die beim Trocknen im Exsiccator dunkler werden. In Alkohol ist es sehr leicht löslich. Durch Wasser erleidet es Hydrolyse. Mit Essigsäure liefert es die Ausgangsverbindung zurück.

0,4914 g gaben 0,1493 Na_2SO_4.
0,1874 g „ 0,0893 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{24}H_{18}O_3N_2SNa_2$	Gef.
Na	10,01	9,85
S	6,96	6,54

Dimethylverbindung $C_{26}H_{24}O_3N_2S$.



Die alkalische Lösung der Verbindung $C_{24}H_{20}O_3N_2S$ wird so lange mit Dimethylsulfat geschüttelt, als noch eine Abscheidung dunkelroter Flocken stattfindet. Diese

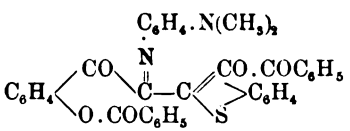
Digitized by Google

werden abfiltriert, auf Ton getrocknet, dann mit Äther verrieben und der Rückstand, nach dem Abgießen des Äthers, mit Benzol ausgekocht. Die benzolische Lösung behandelt man mit Tierkohle, filtriert und versetzt mit Benzin bis zur beginnenden Trübung. Das nach längerem Stehen sich ausscheidende Reaktionsprodukt wird nochmals aus Benzol umkrystallisiert. Man erhält so derbe, rötlichgelbe Täfelchen, die bei 204° unter Zersetzung schmelzen. In Äther und in Benzin schwer löslich, leichter in Benzol und in Alkohol, noch leichter in Eisessig. Konz. Schwefelsäure löst mit bräunlichgelber Farbe.

0,1957 g gaben 0,5072 CO_2 und 0,0983 H_2O.
0,0901 g „ 0,0457 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{26}H_{24}O_3N_2S$	Gef.
C	70,22	70,68
H	5,44	5,62
S	7,22	6,97

Dibenzoylverbindung $C_{38}H_{28}O_5N_2S$.



Man bereitet sich eine alkalische Lösung der Verbindung $C_{24}H_{20}O_3N_2S$, indem man sie mit wenig Alhohol verreibt und dann verdünnte Natronlauge (2n) hinzugibt. Nach kräftigem Durchschütteln der alkoholischen Flüssigkeit mit Benzoylchlorid scheidet sich eine zähflüssige Masse ab, die beim Stehen über Alkali zu einem gelben, krystallinen Pulver zerfällt. Durch Umkrystallisieren aus Benzol-Benzin erhält man das Dibenzoat in ziegelroten, rhombischen Kryställchen, die bei 204,5° schmelzen. Schwer löslich in Benzin und in Äther, leichter in Alkohol und in Eisessig, leicht in Benzol.

0,1903 g gaben 0,5096 CO_2 und 0,0784 H_2O.
0,1535 g „ 0,0563 $BaSO_4$.
0,2944 g „ 11,8 ccm Stickgas bei 17° und 755 mm Druck.

Digitized by Google

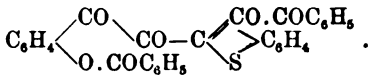
	Ber. für $C_{38}H_{28}O_5N_2S$	Gef.
C	73,04	73,03
H	4,52	4,61
S	5,13	5,04
N	4,50	4,69

In konz. Schwefelsäure löst sich die Dibenzoylverbindung leicht auf. Die Lösung ist zunächst gelb gefärbt, wird aber rasch grün, und auf Zusatz von Wasser fällt jetzt der Schwefel-Sauerstoffindigo aus.

Verreibt man die in Eisessig aufgeschlämmte Benzoylverbindung mit konz. Salzsäure, dann entsteht ein farbloses, stickstofffreies Produkt, und in der Lösung verbleibt salzsaures p-Aminodimethylanilin. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$C_{38}H_{28}O_5N_2S + H_2O = C_{30}H_{18}O_6S + C_8H_{12}N_2.$$

Verbindung $C_{30}H_{18}O_6S$.



5 g der vorher beschriebenen Verbindung $C_{38}H_{28}O_5N_2S$ löst man in 45 ccm Eisessig und setzt 2,5 ccm konz. Salzsäure hinzu. Man erhitzt dann zum Sieden, hält 10 Minuten lang im Kochen und versetzt während dieser Zeit nochmals mit derselben Menge Salzsäure. Die klare Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei schwach gelb gefärbter Nädelchen, die man zur Reinigung nochmals aus Eisessig oder aus Benzol-Benzin umkrystallisiert. Schmelzp. 182°. Leicht löslich in Chloroform, weniger leicht in Benzol und in Eisessig, mäßig in Alkohol, schwer in Benzin und in Äther.

0,1847 g gaben 0,4812 CO_2 und 0,0618 H_2O.
0,1232 g „ 0,0579 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{30}H_{18}O_6S$	Gef.
C	71,12	71,05
H	3,58	3,74
S	6,33	6,45

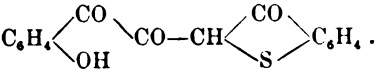
Konz. Schwefelsäure färbt die Verbindung zuerst violett, dann grau und schließlich tritt Lösung ein. Die

Digitized by Google

Lösung ist aber grün gefärbt, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich der *2-Thionaphthen-2'-cumaronindigo* aus. Beim Kochen mit Alkalien wird die Benzoylverbindung verseift.

In der Eisessig-Mutterlauge des Spaltungsproduktes findet sich das *p-Aminodimethylanilin*, das als Acetverbindung zur Abscheidung gebracht wurde.

Verbindung $C_{16}H_{10}O_4S$.



Diese Verbindung ist zuerst durch Verseifung des vorher beschriebenen Dibenzoats erhalten worden. Wir haben sie dann auch unmittelbar aus dem Schwefel-Sauerstoffindigo gewonnen, und zwar sowohl mittelst Alkalien als auch mittelst Säuren. Endlich haben wir sie durch Synthese dargestellt, indem wir den Äthylester der *o-Oxybenzoylameisensäure* mit *3-Oxythionaphthen* kondensierten.

1. *Darstellung aus der Dibenzoylverbindung* $C_{30}H_{18}O_6S$. 0.5 g der Dibenzoylverbindung werden mit 10 ccm Alkohol aufgekocht, 4 ccm $^n/_2$-Natronlauge hinzugefügt und so lange erhitzt, bis sich alles gelöst hat. Dann hält man noch eine Minute lang im Kochen. Die Lösung ist jetzt rubinrot gefärbt und zeigt blaue Fluorescenz. Man kühlt ab, verdünnt mit Wasser und säuert mit Essigsäure an. Die ausgeschiedenen roten Flocken werden abfiltriert und zur Reinigung zunächst in verdünnter Sodalauge aufgenommen, wobei ein blauer Rückstand verbleibt. Man filtriert jetzt in verdünnte Essigsäure, saugt die Fällung scharf ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet im Vakuumexsiccator über Kali. Schließlich krystallisiert man aus Benzin um. Die verschiedenen Operationen müssen möglichst schnell ausgeführt werden. Vor allem darf die sodaalkalische Lösung mit der Luft nicht lange in Berührung bleiben, sonst scheiden sich rote Flocken von Thioindigo ab.

Das Verseifungsprodukt wird aus Benzin in bräunlichroten Nadeln gewonnen, die bei 166° anfangen zu-

Digitized by Google

sammenzusintern und bei 169° schmelzen. Bei etwa 187° tritt Dampfentwicklung ein, und an den kälteren Teilen des Röhrchens scheiden sich deutlich Wassertröpfchen ab. Das zuvor Geschmolzene wird wieder fest, und das erstarrte Produkt zeigt jetzt den Schmelzpunkt des Schwefel-Sauerstoffindigos.

In Chloroform und in Benzol ist die Verbindung sehr leicht löslich, etwas weniger leicht in Alkohol und in Eisessig, ziemlich schwer in Benzin.

0,1766 g gaben 0,4192 CO_2 und 0,0557 H_2O.
0,1698 g „ 0,4030 CO_2 „ 0,0520 H_2O.
0,1393 g „ 0,1093 $BaSO_4$.

	Ber für $C_{16}H_{10}O_4S$	Gef.	
C	64,40	64,74	64,73
H	3,38	3,53	3,43
S	10,75	10,77	—

Die Lösung des Verseifungsproduktes in konz. Schwefelsäure ist grün gefärbt, und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich der Schwefel-Sauerstoffindigo aus.

Als 1,2-Diketon bildet die Verbindung mit *o-Phenylendiamin* leicht ein *Chinoxalinderivat*. Schüttelt man ihre sodaalkalische Lösung mit Benzoylchlorid, dann erhält man das Dibenzoat, aus dem sie hergestellt wird, zurück.

Wie schon oben erwähnt wurde, scheidet sich aus den alkalischen Lösungen der verseiften Verbindung beim Stehen an der Luft langsam Thioindigo aus. Auf Zusatz von Ferricyankalium erfolgt diese Reaktion augenblicklich. Die Verbindung verhält sich hierbei ganz so, wie die Oxythionaphthencarbonsäure; man hat anzunehmen, daß zunächst eine Spaltung in *Oxythionaphthen* und *o-Oxybenzoylameisensäure* erfolgt.

2. *Darstellung aus 2-Thionaphthen-2-cumaron-indigo.* Die Aufspaltung des Cumaranringes in der gemischten indigoiden Verbindung kann sowohl durch Alkalien als auch durch Säuren bewirkt werden.

a) In 20 ccm Alkohol trägt man 3,5 g fein gepulverten Schwefel-Sauerstoffindigo ein, kocht auf und versetzt mit 30 ccm $^n/_2$-Natronlauge. Dann hält man im

Digitized by Google

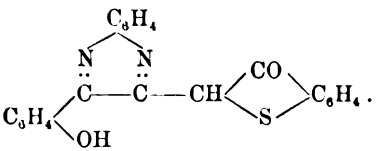
Sieden, bis Lösung eingetreten ist. Nach dem Verdünnen mit Wasser fällt man das Reaktionsprodukt mit Essigsäure aus. Die weitere Reinigung erfolgt wie oben.

b) Die gemischte indigoide Verbindung wird in Eisessig gelöst, einige Tropfen konz. Salzsäure hinzugefügt und dann kurze Zeit gekocht. Man fällt mit Wasser und krystallisiert das Reaktionsprodukt aus Benzin um, in dem sich unveränderter Schwefel-Sauerstoffindigo kaum löst. Aus dem Benzin krystallisieren die bräunlichroten Nadeln der oben formulierten Verbindung aus.

Setzt man das Erhitzen mit konz. Salzsäure mehrere Stunden fort, dann erleidet die Verbindung $C_{16}H_{10}O_4S$ eine weitere Umwandlung. Man erhält dann eine farblose Verbindung, die aus Eisessig in prismatischen, glänzenden Krystallen erhalten wird, die bei 280° schmelzen. Näher untersucht haben wir sie bisher nicht.

3. *Darstellung aus 3-Oxythionaphthen und o-Oxybenzoylameisensäureester.* 1,94 g *o-Oxybenzoylameisensäureäthylester* und 1,5 g 3-Oxythionaphthen löst man in 3 ccm absolutem Alkohol auf. Die warme Lösung gibt man zu einer ebenfalls warmen Lösung von 0,46 g Natrium in 10 ccm absolutem Alkohol, erhitzt das Ganze eine halbe Stunde auf einem schwach siedenden Wasserbad, dunstet dann den Alkohol großenteils ab und nimmt den Rückstand in Wasser auf. Von unlöslichen blauen Flocken filtriert man ab und läßt das Filtrat in Essigsäure laufen. Zur weiteren Reinigung verfährt man wie bei dem ersten Beispiel. Man erhält so 1 g der reinen Verbindung $C_{16}H_{10}O_4S$.

Verbindung $C_{22}H_{14}O_2N_2S$.



Zu einer Lösung von 3 g der vorher beschriebenen Verbindung $C_{16}H_{10}O_4S$ in Eisessig setzt man 2 g o-Phe-

Digitized by Google

nylendiamin und kocht etwa 5 Minuten lang. Beim Abkühlen scheidet sich das Chinoxalinderivat aus. Durch Auskochen mit Methylalkohol befreit man es von dem in geringer Menge entstehenden Chinoxalinabkömmling der *o-Oxybenzoylameisensäure*. Den braunen Rückstand krystallisiert man aus Toluol um. So erhält man braunrote Nadeln, die bei 263° unter Zersetzung schmelzen.

Die Verbindung ist in Benzin und in Äther sehr schwer löslich, schwer in Alkohol und in Benzol, leichter in Toluol und in Eisessig.

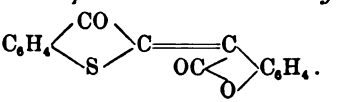
0,2094 g gaben 14,6 ccm Stickgas bei 26° und 724 mm Druck.
0,1274 g „ 0,0807 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{22}H_{14}O_2N_2S$	Gef.
N	7,58	7,58
S	8,66	8,70

In Alkalien löst sich das Chinoxalinderivat mit roter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit violetter. Aus diesen Lösungen wird die unveränderte Verbindung zurückerhalten.

Anhangsweise wird noch über die Ergebnisse von Versuchen berichtet, die zu den Ausführungen im allgemeinen Teil nicht in unmittelbarer Beziehung stehen, die sich aber an einige der im experimentellen Teil beschriebenen Versuche anschließen.

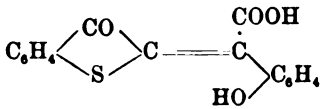
2-Thionaphthen-3'-cumaronindigo.



Wir haben weiter oben über die Kondensation des *3-Oxythionaphthens* mit dem Äthylester der *o-Oxybenzoylameisensäure* berichtet. Sie führt zur Verbindung $C_{16}H_{10}O_4S$, aus der durch Abspaltung von Wasser leicht der *2-Thionaphthen-2-cumaronindigo* entsteht.

Von vornherein war es nicht ausgeschlossen, daß die Kondensation anders verläuft, daß dem Kondensationsprodukt die Formel

Digitized by Google



zukommt und daß die durch Wasserabspaltung entstehende Verbindung $C_{16}H_8O_3S$ gar nicht der symmetrische Schwefel-Sauerstoffindigo ist, sondern die oben formulierte, unsymmetrische indigoide Verbindung. Bei dem eigenartigen Verhalten der Verbindung $C_{16}H_8O_3S$, besonders gegen Alkalien, war diese Möglichkeit ernstlich in Betracht zu ziehen. Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung stehen aber fast alle im Widerspruch zu dieser Annahme und in bestem Einklang mit unserer Auffassung.

Auch erhält man aus *Cumarandion* und *3-Oxythionaphthen* unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure ein Kondensationsprodukt $C_{16}H_8O_3S$, das von der von uns als Schwefel-Sauerstoffindigo angesprochenen Verbindung verschieden ist und in dem, auf Grund aller Erfahrungen, der *2-Thionaphthen-3-cumaronindigo* vorliegt.

Zu einer etwa 80° warmen Lösung von 1 Tl. *Cumarandion* und 1 Tl. *3-Oxythionaphthen* in 4 Tln. Eisessig gibt man unter kräftigem Rühren 6 Vol.-Tle. konz. Schwefelsäure und setzt das Rühren dann noch eine Zeitlang fort. Nach dem Erkalten gießt man in Eiswasser, saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Alkohol aus und krystallisiert ihn dann aus Eisessig um. Die indigoide Verbindung scheidet sich in leuchtend roten Nädelchen ab, die bei 242° schmelzen. In Äther, Benzin und in Alkohol ist sie sehr schwer löslich, schwer in Benzol, leichter in Eisessig und in Xylol.

0,1946 g gaben 0,4880 CO_2 und 0,0506 H_2O.
0,1169 g „ 0,1001 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_8O_3S$	Gef.
C	68,54	68,39
H	2,88	2,91
S	11,44	11,76

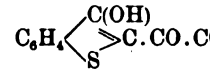
Von konz. Schwefelsäure wird die Verbindung mit gelblichbrauner Farbe gelöst. Von wäßrigen Alkalien

Digitized by Google

wird sie nur langsam angegriffen, rasch aber, wenn Alkohol zugegen ist, namentlich beim Erwärmen. Sie löst sich dann mit blutroter Farbe auf. Macht man die Lösung essigsauer, dann wird sie hellgelb, es scheidet sich aber nichts aus. Erst auf Zusatz von konz. Salzsäure tritt Umschlag der Farbe nach Rot und Abscheidung der indigoiden Verbindung ein.

Die Löslichkeit in Alkali ist hier ohne Zweifel auf die Aufspaltung des lactonartigen Ringes zurückzuführen. Dem Dinatriumsalz der etwas weiter oben formulierten Oxysäure wird die blutrote Farbe zukommen, dem Mononatriumsalz die hellgelbe. Versuche, die Oxysäure zu isolieren, gelangen nicht.

2-[3-Oxythionaphthenyl]-glyoxylsäure,



Bevor wir die Synthese der Verbindung $C_{16}H_{10}O_4S$ aus *3-Oxythionaphthen* und *o-Oxybenzoylameisensäureester* ausführten, haben wir an einem einfachen Beispiel zunächst die Fähigkeit des Oxythionaphthens, sich mit Säureestern zu kondensieren, geprüft.

Geeignet schien uns der Oxalsäureester, der formal dem Oxybenzoylameisensäureester nahe steht. Die Kondensation erfolgt leicht. Sie führt zur *2-[3-Oxythionaphthenyl]-glyoxylsäure*, die in einer orangeroten, wasserfreien und in einer gelben, 1 Mol. Wasser enthaltenden Form auftritt.

Zu einer auf dem Wasserbad erhitzten Lösung von 1,8 g Natrium in 20 ccm absolutem Alkohol fügt man eine warme Lösung von 3 g *3-Oxythionaphthen* in 5,8 g *Oxalsäureäthylester*. Die Flüssigkeit gerät ins Sieden und nimmt eine gelbrote Färbung an, auch scheiden sich geringe Mengen eines gelben Salzes aus. Man erwärmt noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, verdampft den Alkohol und nimmt den Rückstand in Wasser auf. Dann macht man mit Essigsäure schwach sauer, filtriert

Digitized by Google

von Ungelöstem ab und fällt das Reaktionsprodukt durch konz. Salzsäure aus. Ausbeute 96 Proz. der theoretisch möglichen, auf Oxythionaphthen berechnet.

Zur Reinigung krystallisiert man das trockne Produkt aus Chloroform um und erhält so orangefarbene Nädelchen, die bei 173° unter Zersetzung schmelzen. Die wasserfreie Säure ist in Äther, Benzol und in Benzin schwer löslich, ziemlich leicht in Chloroform, leicht in Eisessig.

0.2025 g gaben 0,3997 CO_2 und 0,0509 H_2O.
(Substanz bei 100° im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet.)

	Ber. für $C_{10}H_6O_4S$	Gef.
C	54,03	53,83
H	2,72	2,81

Die trocknen, orangeroten Krystalle der wasserfreien Säure werden beim Liegen an der Luft gelb, sie nehmen Wasser auf. Rein erhält man die wasserhaltige Säure beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol. Sie scheidet sich daraus in gelben Nädelchen aus, die beim Trocknen auf dem Wasserbad unter Abspaltung von Wasser wieder orangerot werden. Analysiert wurde die bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Substanz.

0,1631 g gaben 0,3026 CO_2 und 0,0498 H_2O.
0,1404 g „ 0,1388 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{10}H_6O_4S, H_2O$	Gef.
C	49,97	50,60
H	3,36	3,42
S	13,35	13,57

Die Säure löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. Auf Wasserzusatz fällt die unveränderte Verbindung wieder aus. Unter den Salzen ist das gelbe, schwer lösliche Kaliumsalz charakteristisch.

Kaliumsalz. Krystallisiert aus wäßrigem Alkohol in langen, weichen, citronengelben Nadeln. (Gef. K 15,15, Ber. 15,4.)

Äthylester. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt. Aus Benzin umkrystallisiert, erhält man den Ester in Form gelb-

Digitized by Google

brauner Nadeln, die bei 94° schmelzen. Verdünnte Benzinlösungen zeigen starke, grüne Fluorescenz.

0,1218 g gaben 0,1128 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{12}H_{10}O_4S$	Gef.
S	12,82	12,72

Einwirkung von Anilin auf die Säure. Sie verläuft zur Hauptsache wie bei anderen α-Ketocarbonsäuren, indem sich nach der Gleichung

$$R.CO.COOH + C_6H_5NH_2 = R.CH{=}N.C_6H_5 + CO_2 + H_2O$$

das Anil des *3-Oxythionaphthen-2-aldehyds* bildet.

Daneben entsteht aber Oxanilid und *3-Ketothionaphthenanil*, was eine vorherige Spaltung in 3-Oxythionaphthen und Oxalsäure voraussetzt.

Eine Lösung von 6 g wasserfreier *2-[3-Oxythionaphthenyl]-glyoxylsäure* in 45 ccm Anilin kocht man eine halbe Stunde am Steigrohr, das man so wählt, daß das entstehende Wasser entweichen kann. Nach dem Abkühlen wird mit dem gleichen Volumen Eisessig versetzt und das Gemisch in Wasser gegossen. Nach längerem Stehen filtriert man das braungelbe, krystalline Reaktionsprodukt (6,5 g) ab und kocht es mit 100 ccm Methylalkohol aus. Es verbleibt eine geringe Menge (0,4 g) einer schwerlöslichen Verbindung, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig, unter Tierkohlezusatz, bei 244° schmilzt. Sie erweist sich als *Oxanilid*.

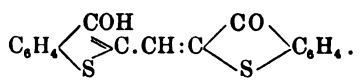
Die methylalkoholische Lösung versetzt man mit einem Überschuß von Natronlauge, verdünnt stark mit Wasser und filtriert von einem farblosen, unlöslichen Produkt (A) ab. Beim Ansäuren des alkalischen Filtrats mit Essigsäure fällt das *Anil* des *3-Oxythionaphthen-2-aldehyds* aus. Man reinigt es durch Umkrystallisieren aus 90 prozentigem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle und erhält es so in bräunlich-gelben Naden, die bei 179° schmelzen.

0,1765 g gaben 0,4567 CO_2 und 0,0708 H_2O.
0,1132 g „ 0,1026 $BaSO_4$.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{15}H_{11}ONS$	Gef.
C	71,09	70,57
H	4,38	4,49
S	12,66	12,45

Daß wirklich das *Anil* des *3-Oxythionaphthen-2-aldehyds* vorliegt, folgt aus dem Verhalten gegen starke Säuren. Es tritt leicht Spaltung in Anilin und den von P. Friedländer und St. Kielbasinski[1]) beschriebenen Aldehyd ein, der aber unter dem Einfluß der Säure sofort in das von den beiden Forschern ebenfalls beschriebene Indogenid von folgender Formel übergeht:



Das Anil wird in Alkohol verteilt, etwas konz. Salzsäure zugegeben und das Ganze erhitzt. Die Lösung färbt sich bald dunkelrot und es scheiden sich die feinen roten Nadeln des Indogenids aus, die sich in heißer Natronlauge mit rotvioletter Farbe lösen.

In dem in Alkali unlöslichen Rückstand A liegt das *3-Keto-2,3-dihydrothionaphthen-anil* vor. Es wird zur Reinigung zunächst aus 50 prozentigem Alkohol und dann aus Petroläther umkrystallisiert. Derbe Krystalle vom Schmelzp. 87°.

0,0714 g gaben 0,0745 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{11}SN$	Gef.
S	14,24	14,33

Das Anil erhält man unmittelbar aus *3-Oxythionaphthen*, wenn man dieses mit einem Überschuß von Anilin $1\,^1/_2$ Stunde lang kocht.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3098 (1911).

Geschlossen den 22. Juni 1914.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google